

УДК 547.7:546.22

1,2-Дисульфоний-дикатионы и родственные соединения

Н. Е. Шевченко, В. Г. Ненайденко, Е. С. Баленкова

НИКОЛАЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ ШЕВЧЕНКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрофильные реагенты на основе солей сульфония, конденсированные ароматические соединения, новые методы синтеза гетероциклических систем.

ВАЛЕНТИН ГЕОРГИЕВИЧ НЕНАЙДЕНКО — доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: органический синтез, стереохимия, электрофильное присоединение, нуклеофильное присоединение, перфторация непродельных углеводов, гетероциклы.

ЕЛИЗАВЕТА СЕРГЕЕВНА БАЛЕНКОВА — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: органический синтез, стереохимия, электрофильное присоединение, фторорганические соединения, непродельные кетоны.

119899 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, тел. (495) 939-22-76, E-mail Nen@acylium.chem.msu.ru

1,2-Дикатионы представляют собой уникальные соединения, содержащие два локализованных катионных центра, непосредственно связанных химической связью. Несмотря на термодинамическую нестабильность, являющуюся следствием сильного кулоновского отталкивания двух сближенных катионных центров, такие дикатионы обладают удивительной кинетической устойчивостью [1].

Исследования, посвященные изучению 1,2-дикатионов, развиваются довольно интенсивно [2, 3], существует ряд обзоров [4–7] и подробных статей [8], посвященных малым неорганическим 1,2-дикатионам, стабильным короткое время в газовой фазе, а также некоторым типам органических дикатионов, содержащих фрагмент C^+-C^+ [9], N^+-N^+ [10] и фрагменты S^+-S^+ [11–13].

Стабильность диалкогоген-дикатионов может быть легко объяснена в рамках теории молекулярных орбиталей. Образование дикатиона можно представить как удаление двух электронов с антисвязывающей молекулярной орбитали (двойное окисление). В результате образуется нормальная двухэлектронная двухцентровая ($2c-2c$) химическая связь (схема 1). В общем случае, удаление пары электронов от двух атомов халькогенов может давать как ординарную (А), так двойную (В) и тройную (С) связи.

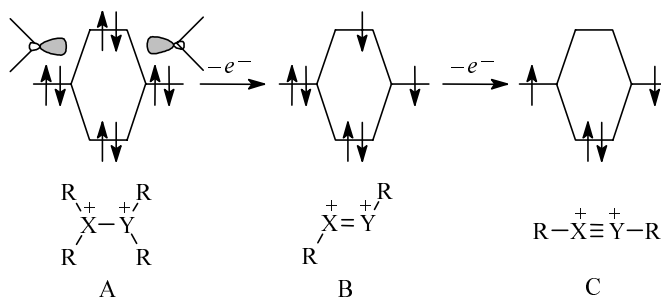


Схема 1

До сих пор не существует экспериментальных данных, соответствующих структуре В, хотя образование подобных интермедиатов предполагалось в процессе моноокисления дисульфидов. Структуре С соответствуют известные и подробно изученные дикатионы наиболее «легких» халькогенов, такие как O_2^{2+} , SO_2^{2+} , S_2^{2+} [14–17]. Компьютерные расчеты, выполненные с привлечением метода CAS/CEP-N11G(2d) показывают, что дикатион диоксида O_2^{2+} обладает наибольшей термодинамической нестабильностью и одновременно наивысшей кинетической устойчивостью [18]. Для более тяжелых халькогенов π -перекрывание при образовании более длинной тройной связи является значительно менее выгодным.

Наиболее изученным классом 1,2-дикатионов являются органические халькоген-дикатионы, среди которых наиболее важны дисульфоний-дикатионы — вещества с двумя положительными сульфониевыми атомами, связанными ординарной связью.

Дисульфоний-дикатионы

Открытие дисульфоний-дикатионов

Еще в начале прошлого века Брунинг [19] впервые предположил, что при обработке циклического сульфида **1** бромом образуется дисульфоний-дикатион **2**. В настоящее время известно, что продуктом реакции является дибромдисульфид **3** [20] (схема 2).

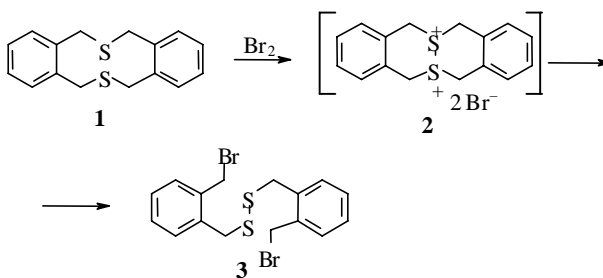


Схема 2

Позже в работе [21] промежуточным образованием S—S дикатиона **5** объясняли миграцию атома кислорода, наблюдающуюся при обработке концентрированной серной кислотой сульфоксида **4** (схема 3). Катализируемый кислотой межмолекулярный перенос кислорода от арилсульфоксида к диалкилсульфиду также объясняли [22] образованием дисульфоний-дикатиона. В 1974 г. в работе [23] авторы предположили, что ключевым интермедиатом при электрохимическом окислении тиокеталей **6** является чрезвычайно нестабильный и реакционноспособный дикатион **7** (см. схему 3). В результате гидролиза образуются карбонильные соединения **8** и дисульфиды **9**.

Наиболее важной для понимания химической природы дисульфоний-дикатионов можно считать выполненную в 1976 г. серию работ под руководством Маскера [24, 25], где впервые сообщалось о синтезе и выделении в индивидуальном виде S—S дикатиона (схема 4). Двухэлектронным окислением 1,5-дитиацклооктана **10** с использованием солей нитрозил-катаиона был получен дикатион **12** и охарактеризован спектральными методами.

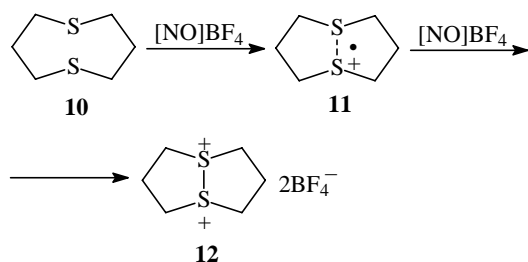


Схема 4

Таблица 1

Расстояние между атомами серы в производных 1,5-дитиацклооктана

Соединение	X	Расстояние S...S, Å
10	Электронная пара	3,58
13	O	3,14
14	N-Ts	3,14

Необычно легкое образование дисульфоний-дикатиона из сульфида **10** является следствием стереохимических особенностей восьмичленного цикла, способствующих образованию трансаннулярной связи [26]. В соответствии с данными РСА (табл. 1), расстояние между двумя атомами серы в 1,5-дитиацклооктане **10** меньше суммы их ван-дерваальсовых радиусов (3,75 Å), что приводит к сильным несвязывающим взаимодействиям свободных элек-

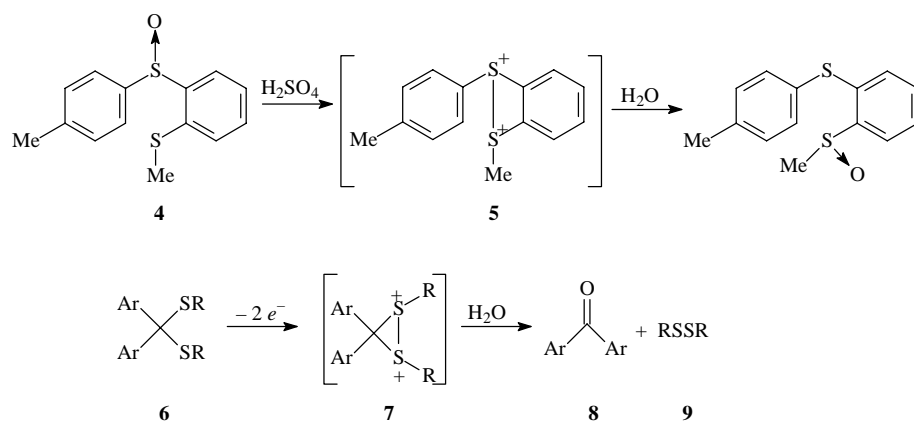
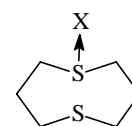


Схема 3

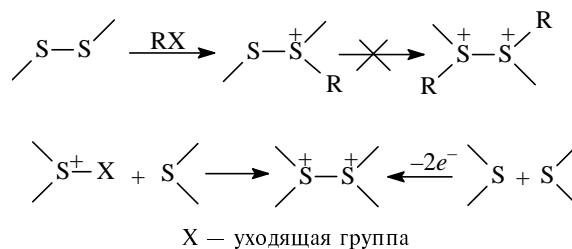
тронных пар атомов серы. Это подтверждается данными фотоэлектронной и масс-спектрометрии [27, 28]. Данное напряжение снимается при образовании связи с электроноакцепторными группами, как это происходит в сульфоксиде **13** или сульфоксиме **14** [29, 30].



- 13** X = O
14 X = N-Ts

Получение дисульфоний-дикатионов

На основе ретросинтетического анализа можно предположить два основных подхода к созданию дисульфоний-дикатионной функции. Первый основан на образовании связи C—S и представляет собой алкилирование дисульфидов или алкилтиосульфониевых солей. В последних нуклеофильность атома серы из-за влияния сопряженного электроноакцепторного, положительно заряженного центра очень низкая. К настоящему времени все попытки проалкилировать оба атома серы в дисульфиде ни одним из известных методов не привели к успеху (схема 5) [31]. Второй подход к синтезу дисульфоний-дикатионов основан на образовании связи S—S. Описанные в литературе методы синтеза по механизму реакций могут быть разделены на реакции нуклеофильного замещения при оиевом атоме серы в функциональнозамещенных солях сульфония под действием алкил(арил)сульфида и на реакции окислительного сдвигания алкил(арил)сульфидов (см. схему 5).



X — уходящая группа

Схема 5

Окисление биссульфидов

Первоначально Манном было установлено, что электрохимическое окисление алифатических сульфидов протекает через относительно стабильный катион-радикал **15** с локализованным на одном атоме серы радикальным центром (схема 6) [32]. Позже на основании данных ЭПР спектроскопии [33, 34] было установлено, что более стабильной конфигурации соответствует молекулярный комплекс **16**, содержащий два сульфидных фрагмента [35] (см. схему 6). Слабая связь, образующаяся между двумя взаимодействующими атомами серы, является двухэлектронной (2с–3е) связью [36–38]. При дальнейшем окислении образуется ординарная связь между двумя положительными ониевыми атомами — дисульфоний-диканион.

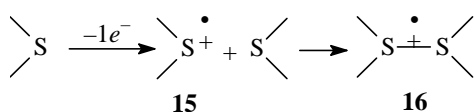


Схема 6

Электрохимическое окисление алифатических сульфидов до S—S дикатионов было изучено Маскером с сотр. [39]. Как показывают данные циклической вольтамперометрии, наиболее интересно протекает окисление 1,5-дителиацклооктана **10** [40] (схема 7). При низких концентрациях (ниже 0,05 мМ), наблюдается двухэлектронное окисление биссульфида **10** при 0,34 В, приводящее к дисульфоний-диканиону **19** [39]. При более высоких концентрациях единственный анодный пик при том же потенциале (0,34 В) соответствует одноэлектронному окислению сульфида **10** с образованием катион-радикала **11**. Последний подвергается обратимой димеризации, приводящей к диканиону **17** [39]. При более детальном исследовании было установлено [41], что окисление в этом случае также протекает как двухэлектронный процесс с потенциалом второй окислительной волны на 20 мВ ниже, чем первой. Такое anomальное электрохимическое поведение 1,5-дителиацклооктана **10** является дополнительным доказательством образования S—S диканиона [42].

Первые данные о том, что 1,5-дителиацклооктан **10** может быть окислен химическим методом до стабильного диканиона, получены [43] при изучении окислительных свойств катион-радикала тиантрена. Было обнаружено, что добавление 0,5 экв. сульфида **10** к тиантрен-катион-радикалу **20** приводит к полному исчезновению радикальных частиц в реакционной

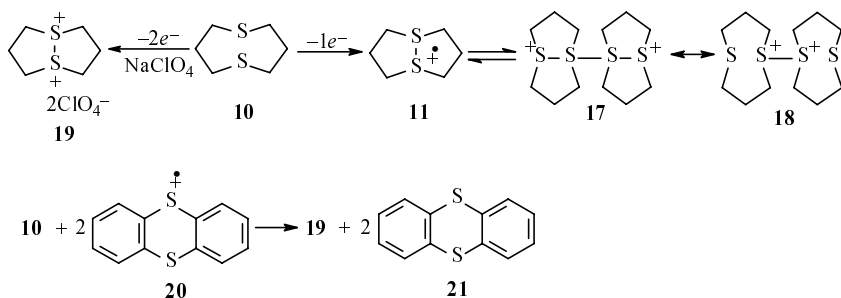


Схема 7

смеси. Однако дальнейшие исследования авторы не проводили.

Маскер с сотр. [13] провели систематические исследования окисления ряда циклических **22** и ациклических **23** биссульфидов с использованием нитрозилиевых солей. Нестабильные дисульфоний-диканионы были охарактеризованы в виде продуктов их гидролиза — сульфоксидов **24**. Окисление протекает как последовательный двухэлектронный перенос с сульфида на нитрозиний-катион с промежуточным образованием катион-радикала, который в случае 1,5-дителиацклооктана **11** и 1,5-дителиацклононана достаточно стабилен и может быть выделен в индивидуальном виде (схема 8) [44].

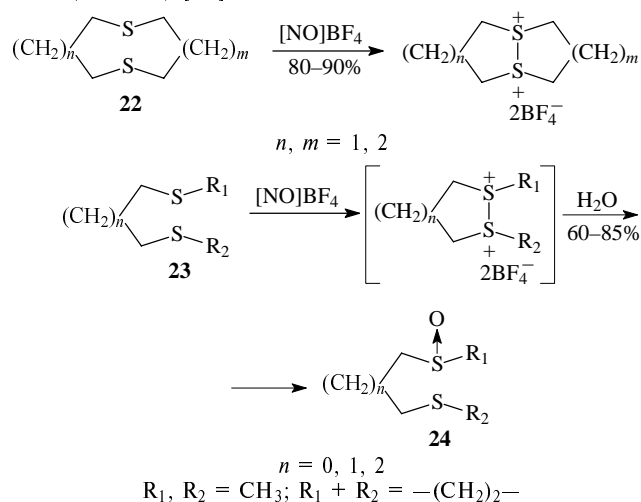


Схема 8

Образование катион-радикалов, обнаруженное методом ЭПР и УФ-спектроскопии, также происходит при обработке 1,5-дителиацклооктана цеолитом CaY, приводящей к образованию смеси моно- и биссульфоксидов [45].

В случае наиболее легко окисляемых биссульфидов оказалось достаточно окислительного потенциала концентрированной серной кислоты для их окисления до S—S диканионов. Так, в соответствии с данными ЭПР спектроскопии [46], растворение сульфида **25** в серной кислоте приводит к образованию равновесной смеси исходного сульфида **25**, диканиона **27** и катион-радикала **26** [46]. Окислению биссульфида **29** до диканиона **30** под действием концентрированной серной кислоты способствует трансаннулярное взаимодействие положительного заряда ониевого центра с π-электронами двойной связи (схема 9) [47].

Стерически напряженные 1,9-дителиазамещенные дибензотиофены **31**, дестабилизация которых связана с отталкиванием сближенных неподеленных пар атомов серы, также могут быть превращены в S—S диканионы при действии концентрированной серной кислоты (схема 10) [48–50].

Нами был предложен более общий метод прямого окисления биссульфидов с использованием ангидрида трифторметансульфоно-

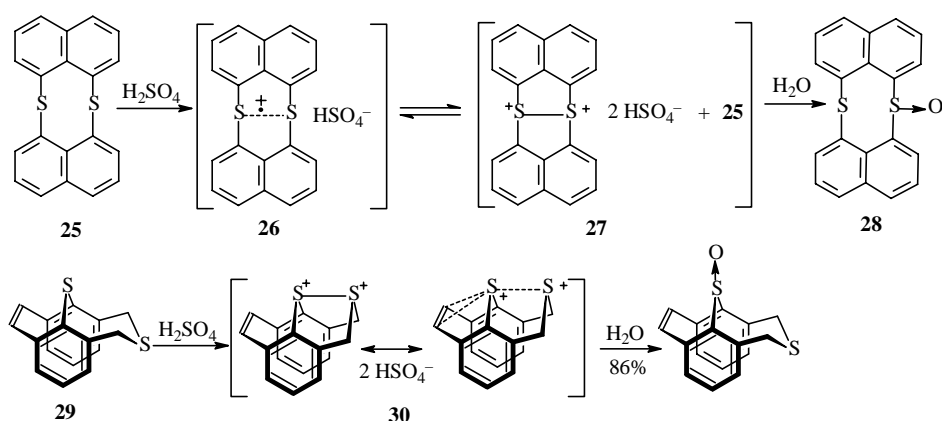


Схема 9

Действие H_2SO_4 на моносульфоксиды бисульфидов

Другой подход к синтезу дисульфоний-дicationов основан на нуклеофильном замещении уходящей группы при сульфониевом атоме атома серы сульфида. По сравнению с прямым окислением сульфидов данный подход более универсален и эффективен [53–55].

Оае [21] первым постулировал образование S—S дicationов при реакции концентрированной H_2SO_4 с моносульфоксидами бисульфидов.

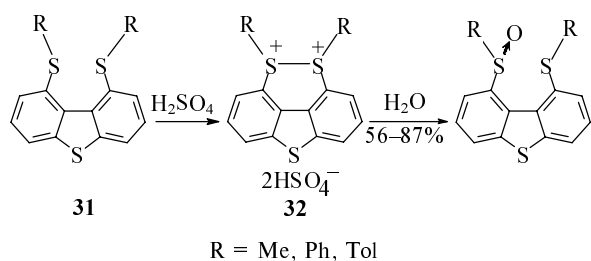


Схема 10

вой кислоты [51]. Обработка 1,5-дителиацклооктана **10** трифторметансульфоновым ангидридом приводит через промежуточную сульфонилсульфониевую соль **33** к образованию с высоким выходом соответствующей соли дикатиона **34** [52]. В этих условиях до соответствующих дикатионов может быть окислен ряд алифатических, циклических и ациклических бисульфидов **35** [51] (схема 11).

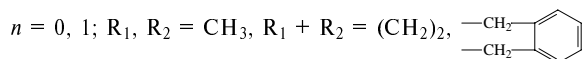
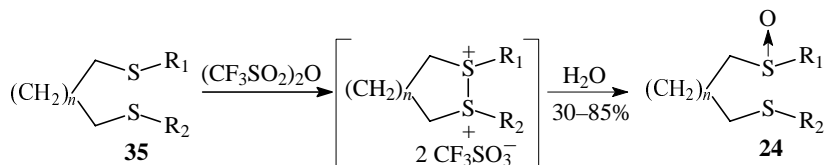
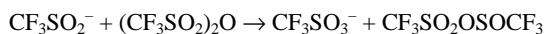
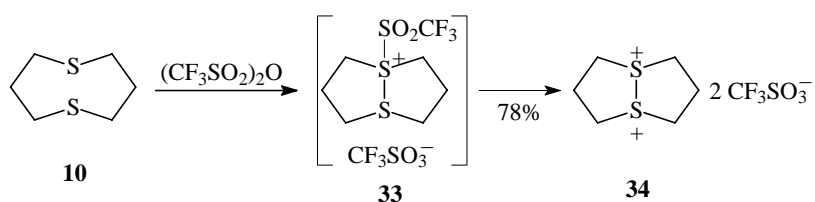


Схема 11

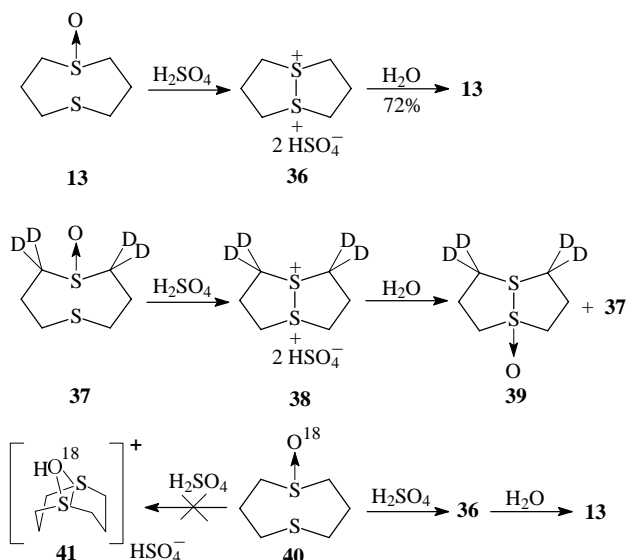


Схема 12

Позже Фурукава с соотр. [56] обнаружил, что кристаллический гидросульфат **36** может быть получен при обработке соответствующего сульфоксида концентрированной серной кислотой (схема 12). Генерирование в этом случае симметричного дикатиона **38** было подтверждено выделением (после гидролиза) смеси дейтерированных сульфоксидов **37** и **39** в соотношении 1 : 1 [56]. Образование симметричного оксидисульфониевого дикатиона **41** в этом случае, как было показано экспериментом с O^{18} -меченым сульфоксидом **40**, не имеет места [57].

В реакции вместо сульфоксидов могут быть использованы N-n-толуолсульфамиды. Например, при действии на сульфенилимины **14** и **41** конц. серной кислоты образуются

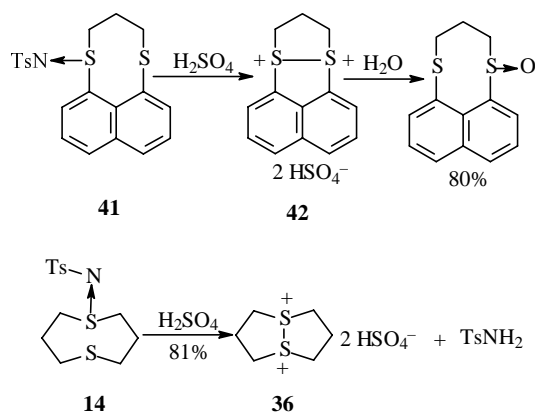


Схема 13

соответствующие дикатионы **36** и **42** [58, 64] (схема 13).

К недостаткам использования серной кислоты для генерирования S—S дикатионов можно отнести низкую устойчивость получаемых дикатионов в условиях реакции. Кроме того, в ряде случаев механизм этого превращения более сложный, чем простое двойное протонирование сульфоксидного атома кислорода с последующим нуклеофильным S_N2 замещением воды сульфидным атомом серы [59, 60]. Изучение чистого диастереомера монодейтерированного нафто[1,8-*bc*]-1,5-дитиоцин-1-оксида **43** показало, что и образование S—S дикатиона **45** при обработке конц. серной кислотой и гидролиз полученного дикатиона протекают с сохранением конфигурации сульфоксидного атома серы. На основании этих данных был предложен механизм [61], включающий двойную инверсию при сульфоксидном центре вследствие промежуточного образования сульфонилкислородсульфониевой соли **44**. Нуклеофильное замещение гидроксисульфат-аниона в **44** вторым атомом серы приводит к сохранению конфигурации при атоме серы (схема 14) [62].

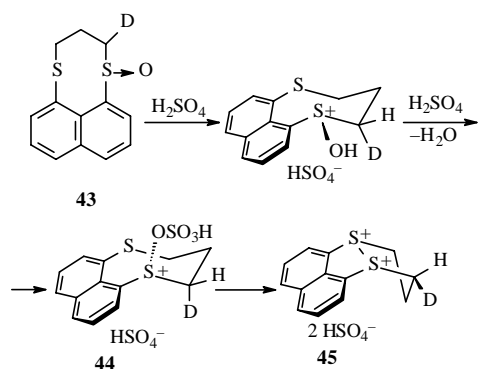


Схема 14

Более сложные данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , чем можно было бы ожидать для симметричной структуры, были получены для S—S дикатиона, генерируемого этим методом из сульфоксида 1,4-дитиана [59]. Предложенное объяснение основано на существовании в этой системе равновесия дикатионов с внутри- и межмолекулярной S—S-связью [63]. Тем не менее, гидролиз тетрадейтерированного интермедиата

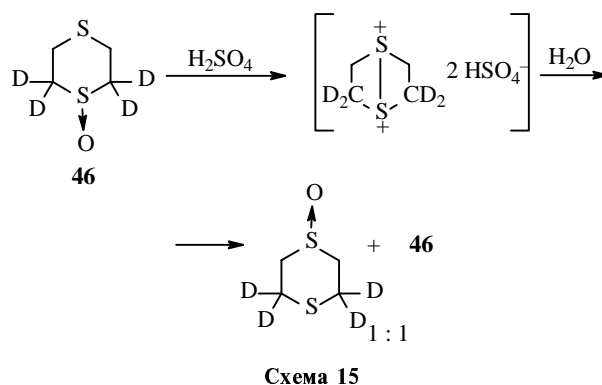


Схема 15

приводит к регенерированию исходного сульфоксида с равным распределением изотопной метки между α - и β -положениями [64] (схема 15).

Действие трифторметансульфонового ангидрида на моносульфоксиды бисульфидов

Указанных выше сложностей удается избежать при использовании в реакции с моносульфоксидами бисульфидов вместо концентрированной серной кислоты ангидрида трифторметансульфоновой кислоты. Впервые данный метод был использован Фурукавой с сотр. в 1987 г. [65]. Промежуточно образующаяся при обработке моносульфоксида **13** ангидридом $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ трифторметансульфонилкислородсульфониевая соль **47** [66] претерпевает внутримолекулярное нуклеофильное замещение трифторметансульфонатного аниона вторым атомом серы, приводящее к дисульфоний-дикатиону **34** с высоким выходом (схема 16) [67].

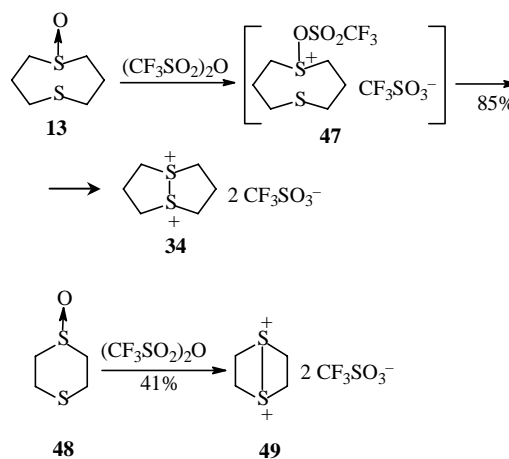
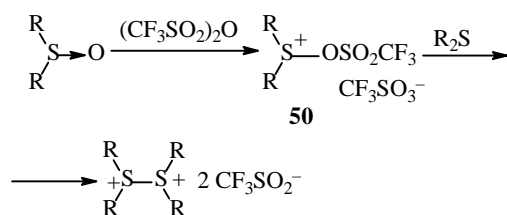


Схема 16

Моносульфоксид **48**, в котором трансаннулярное взаимодействие атомов серы минимально, также реагирует с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты с образованием твердого солеобразного вещества — стерически напряженного S—S дикатиона **49**, выделить который в индивидуальном виде при получении другими методами не удастся (схема 16) [65]. В спектре ЯМР ^1H раствора дикатиона **49** наблюдается единственный синглет при 3,80 м.д., что находится в полном соответствии с его симметричной мономерной структурой [65].

Согласно данным РСА, полученным для соли **34**, противоионы играют существенную роль в стабилизации дикатиона [68]. Среднее расстояние S...O (2,7 Å) для **34** значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,35 Å), а длина S—S связи в дикационе **34** (2,13 Å) лишь немного больше, чем длина S—S связи в дисульфидах (2,08 Å), но значительно меньше, чем расстояние между атомами серы в 1,5-дитиациклооктане (3,27 Å) [69]. Данные, полученные для дикатиона **34** расчетным путем, находятся в хорошем соответствии с экспериментально определенной структурой [70, 71].

Рассматриваемый метод использован для получения дисульфоний дикатионов разнообразного строения из циклических и ациклических бисульфидов, включая и ряд неописанных ранее лабильных дикатионов [72]. Например, ациклический S—S дикатион **51** был получен в результате *межмолекулярной* реакции диметилсульфоксида, трифторметансульфонового ангидрида и диметилсульфида [73]. Первоначально, реакция ангидрида трифторметансульфоновой кислоты с диметилсульфоксидом приводит к высокоэлектрофильному комплексу **50** (диметилсульфиддифтрилату) [74, 75]. Обработка последнего диметилсульфидом приводит к лабильному дикатиону **51**, строение которого было подтверждено данными ЯМР спектроскопии [73]. Аналогичным образом из тетрагидротиофена и его сульфоксида (схема 17) получен бис(тетраметилен)дисульфоний-дикатион **52**.



51: R = Me
52: R+R = —(CH₂)₄—

Схема 17

Реакции, включающие промежуточное образование дисульфоний-дикатионов

Первым примером промежуточного образования S—S дикатионов является катализируемая кислотой миграция атома кислорода от сульфоксида к сульфиду [21]. Подтвердить физическими методами образование таких интермеdiатов удалось сравнительно недавно. Кинетические данные, полученные при изучении изомеризации сульфоксида **53** в сульфоксид **55** под действием трифторуксусной кислоты, предполагают образование в качестве ключевого интермеdiата дикатиона **54** (схема 18) [76].

Другой пример миграции атома кислорода, протекающей с участием S—S дикатиона, — реакция метил(4-метилтиофенил)сульфоксида **56** с трифторуксусной кислотой. Предполагается, что димерный дикатион **58** находится в подвижном равновесии с протонированной формой сульфоксида **57** (схема 19) [77].

Убедительные кинетические данные, свидетельствующие об образовании дисульфоний-дикатиона при восстановлении сульфоксида **13** водным раствором

иодоводородной кислоты, были получены Маскером с сотр. [78]. Реакция протекает в 10⁶ раз быстрее, чем

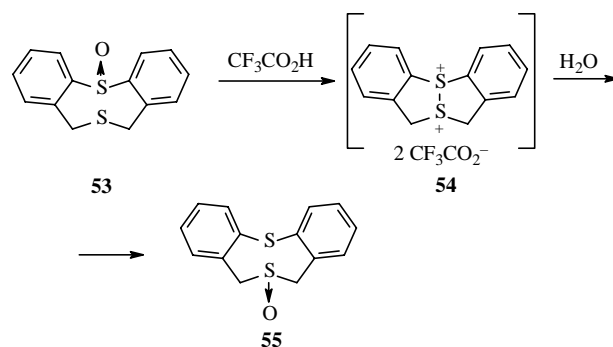


Схема 18

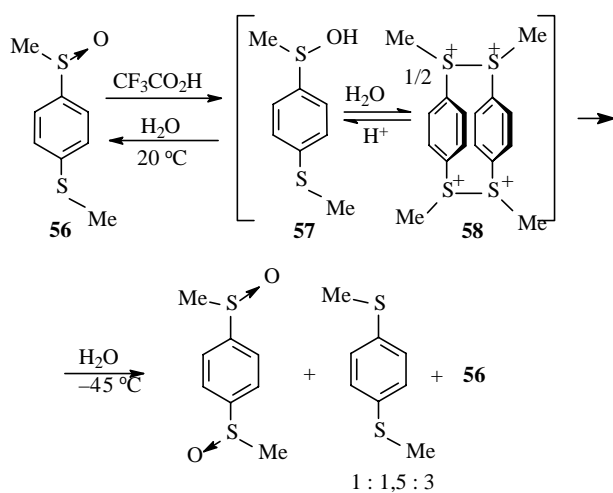


Схема 19

восстановление диметилсульфоксида в тех же условиях, при этом скорость не зависит от концентрации иодид-ионов и пропорциональна квадрату концентрации кислоты. Такие данные указывают на образование дисульфоний-дикатиона на лимитирующей стадии процесса [78] (схема 20).

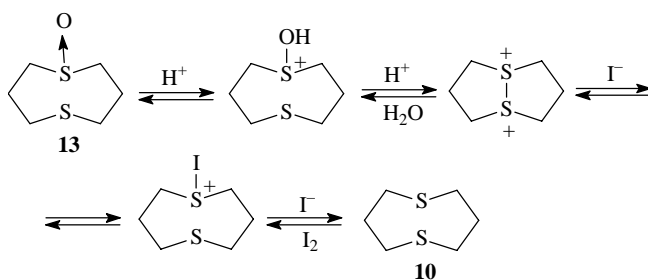


Схема 20

При обработке уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия сульфоксид **13** подвергается обычной перегруппировке Пуммерера [79]. Однако экспериментальные данные с тетрадейтерированным и ¹⁸O-меченым сульфоксидом свидетельствуют об образовании в качестве интермеdiата в этой реакции S—S дикатиона [80]. Так, соотношение 2,8,8-тридейтерированного к 4,4,6,6-тетрадейтерированному продукту

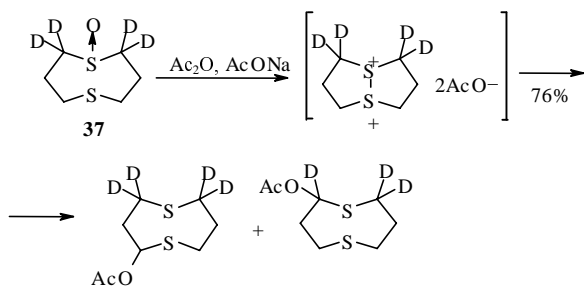


Схема 21

реакции сульфоксида **37** равно межмолекулярному изотопному эффекту $k_H : k_D = 1,7$ (схема 21) [79].

Разница в нуклеофильности ацетат- и трифторацетат-анионов определяет направление перегруппировки нафто[1,8-*b,c*]-1,5-дителиоцинсulfоксида **59** при обработке его уксусным или трифторуксусным ангидридом. В обоих случаях реакция протекает через образование дисульфоний-дикатиона, однако приводит к различным продуктам реакции. При использовании уксусного ангидрида образуется соединение **60** — нормальный продукт перегруппировки Пуммерера, в то время как трифторуксусный ангидрид вызывает изомеризацию с образованием дитиоацетала **61** (схема 22) [81].

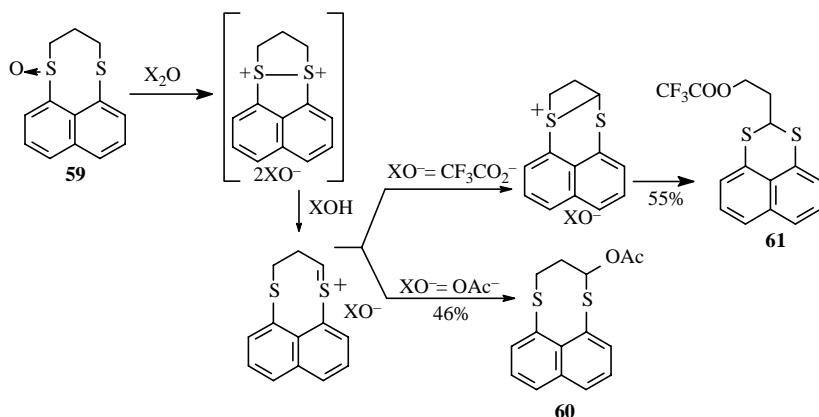


Схема 22

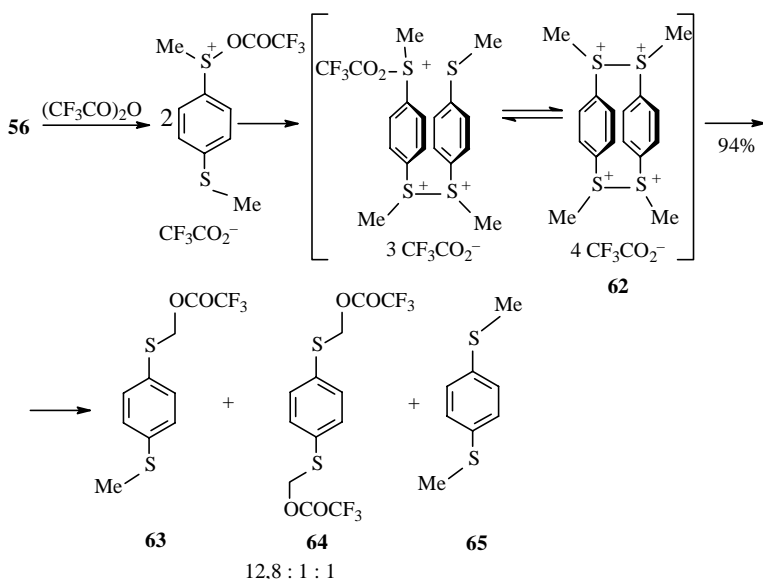


Схема 23

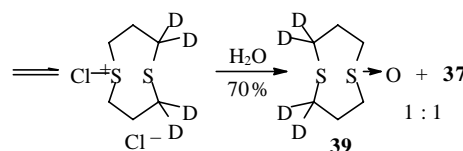
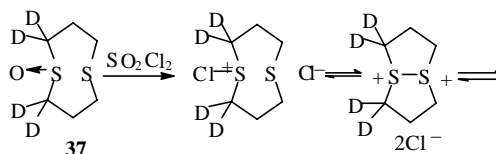
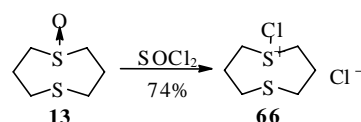


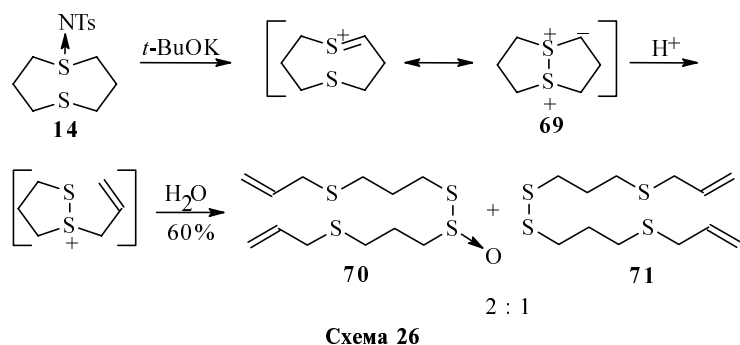
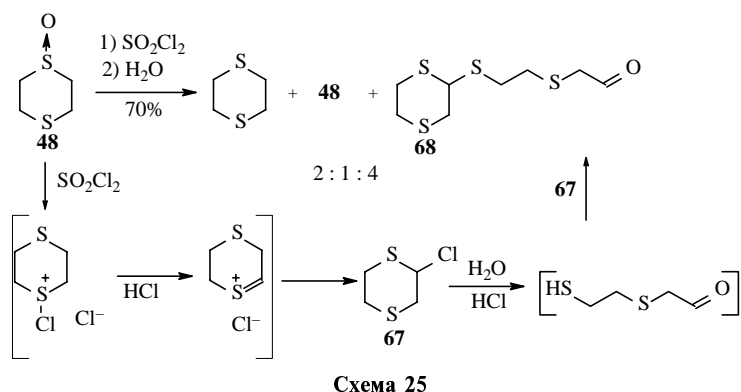
Схема 24

Реакция моносульфида **56** с ангидридом трифторуксусной кислоты (схема 23) приводит к смеси восстановленного сульфида **65** и соответствующих моно- и дизамещенных продуктов перегруппировки Пуммерера **63**, **64**, непосредственно образующихся из димерного S—S дикатиона **62** [82].

Другой иллюстрацией участия дисульфоний-дикатиона в качестве ключевого интермедиата является реакция сульфоксида **13** с хлористым тионилем, приводящая вместо нормального продукта перегруппировки Пуммерера (α -хлорсульфида) к стабильной хлорсульфониевой соли **66** [83]. Гидролиз хлорсульфониевой соли, полученной из 2,2,8,8-тетрадегидрированного сульфоксида **37**, приводит к смеси состава 1 : 1 двух возможных изомерных сульфоксидов, что указывает на существование подвижного равновесия между хлорсульфониевой солью и симметричным S—S дикатионом (схема 24).

С другой стороны, моносульфоксид 1,4-дитиана **48** реагирует в подобных условиях как обычный алифатический сульфоксид. Предполагают, что альдегид **68** — основной продукт реакции, образуется через α -хлорсульфид **67** — первоначальный продукт перегруппировки Пуммерера (схема 25) [83].

Обычные сульфенилимины при действии сильных оснований образуют продукты, аналогичные продуктам перегруппировки Пуммерера. Однако такие соединения, как геминальные тиоацеталы и винилсульфиды [84], а также сульфенилимины некоторых бисульфидов превращаются при обработке сильными основаниями в илиды соответствующих S—S дикатионов, которые вступают в дальнейшие превращения [58]. Так, реакция моносульфенилимина 1,5-дитаиоциклооктана **14** с *трет*-бутилатом калия приводит к смеси тиосульфидата **70** и сульфида **71**

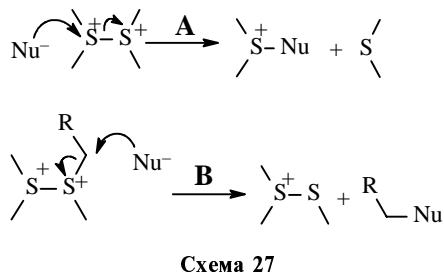


(схема 26). В данном случае образование продуктов раскрытия цикла связано с образованием илида — α -депротонированного дисульфоний-дикатиона **69**, который подвергается β -элиминированию [58, 85].

Химические свойства дисульфоний-дикатионов

Реакции дисульфоний-дикатионов с нуклеофилами

Реакции дисульфоний-дикатионов с нуклеофилами могут протекать по двум направлениям и, в зависимости от природы дикатиона и нуклеофила, приводить к продуктам замещения либо при оиевом атоме серы, либо при α -углеродном атоме (схема 27).

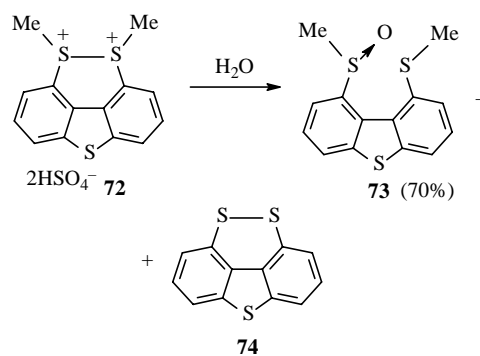


Наиболее характерные реакции S—S дикатионов включают нуклеофильное замещение при сульфониювом атоме по типу **A** (например, гидролиз с образованием сульфоксидов). Прямая атака по тризамещенному сульфониювому центру более предпочтительна из-за более низкой энергии связи S—S по сравнению со связью C—S и больших стерических препятствий при тетраэдрическом углеродном атоме.

С другой стороны, разрыв связи S—C в солях сульфония при нуклеофильном замещении происхо-

дит достаточно легко, а способность Alk_2S служить уходящей группой сравнима с бромид-ионом [86]. В результате описано лишь небольшое число примеров замещения по типу **B**.

Деструкция реакционноспособных дисульфоний-дикатионов в нуклеофильной среде часто сопровождается образованием дисульфидов. Даже при гидролизе S—S дикатионов, полученных из стерически напряженных бисульфидов, могут образовываться примеси бисульфидов наряду с основными продуктами реакции — моносульфоксидами. Например, гидролиз дикатиона **72** дает сульфоксид **73** и следовые количества гетероцикла **74** (схема 28) [50].



Самопроизвольное деалкилирование лабильных дисульфоний-дикатионов **75**, полученных из 2,2'-бис-(алкилтио)бифенилов, приводит к тиосульфониювым солям **76**. Данная реакция также может быть классифицирована как нуклеофильное замещение при α -углеродном атоме. Первоначальное образование неустойчивых дикатионов **75** было подтверждено спектральными данными [87] (схема 29).

Способность S—S дикатионов подвергаться нуклеофильному замещению при α -углеродном атоме снижается в ряду метил > этил > бензил. Такой порядок соответствует уменьшению стабильности соответствующих карбокатионов [88].

Деалкилирование дикатиона **77** приводит к тиосульфониювой соли **78** с количественным выходом [89]. Данные кинетических исследований указывают на $\text{S}_\text{N}1$ механизм данной реакции. Кроме того, реакция сульфоксида **79** с хиральным заместителем в α -положении приводит после гидролиза к рацемическому амиду **80** с выходом 89%, энантиомерный избыток составляет 1,7% е.е. (см. схему 29).

В случае наиболее изученных и более стабильных бициклических дисульфоний-дикатионов нуклеофильное замещение при α -углеродном атоме не происходит [90]. Несмотря на то, что обработка дикатиона **34** бромид-анионом формально приводит к разрыву связи S—C, механизм реакции включает первоначальное нуклеофильное замещение бромид-анионом при сульфониювом атоме. Образующаяся при этом бромсульфониювая соль **81** подвергается дальнейшим превращениям, приводящим после гидролиза реакционной смеси к дисульфиду **82** и тиосульфону **83** (схема 30).

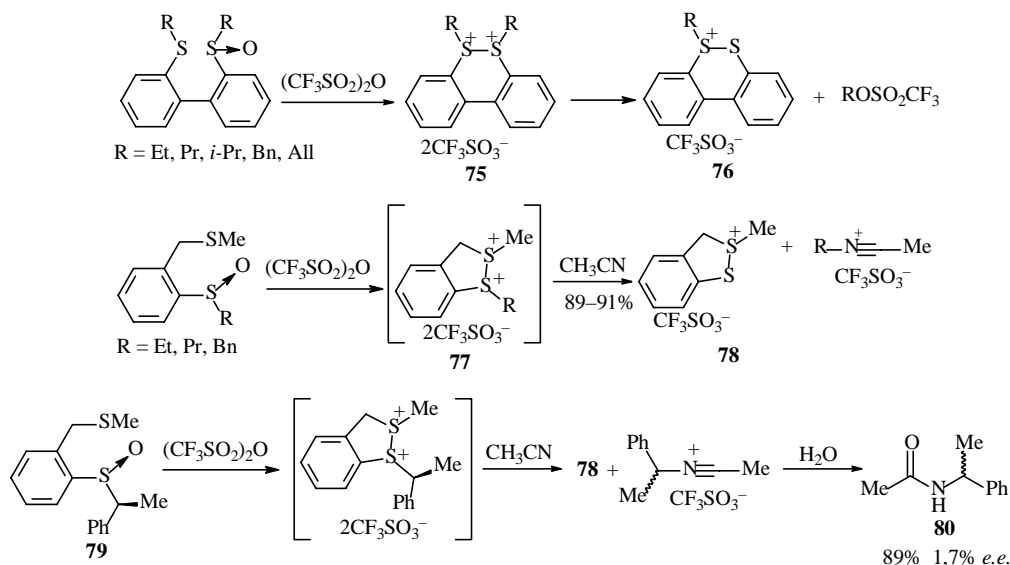


Схема 29

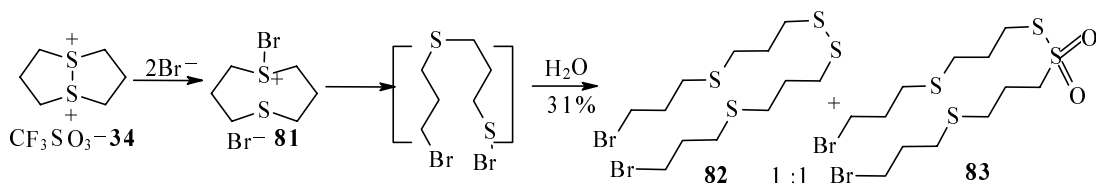


Схема 30

Независимо от строения все S—S дикатионы легко гидролизуются водой с образованием соответствующих моносульфоксидов с высокими выходами. Предполагается, что механизм реакции включает прямую нуклеофильную атаку по сульфониевому атому серы [13]. Например, гидролиз моноциклического дикатиона **84** и бициклического дикатиона **36** приводит к соответствующим сульфоксидам **85** и **10** с выходами, близкими к количественным (схема 31) [56].

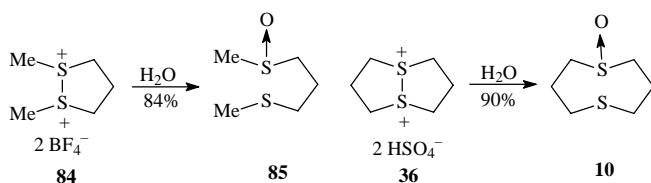


Схема 31

Реакция дисульфоний-дикатиона **34** с электронообогатненными ароматическими соединениями также приводит к продуктам замещения при сульфониевом атоме. Например, взаимодействие дикатиона **34** с анилином, фенолом или трифениламинол приводит к соответствующим *para*-замещенным арилсульфониевым солям **86** (схема 32) [91].

S—S дикатионы могут также вступать в реакцию с неароматическими углерод-углеродными π-связями. Данная реакция — единственный известный пример присоединения 1,2-дикатионного фрагмента к алке-

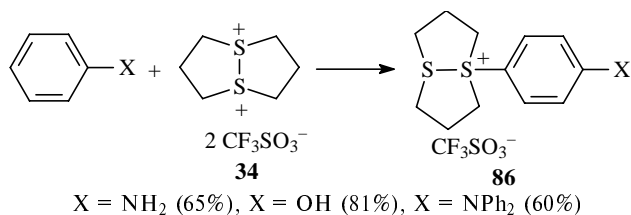
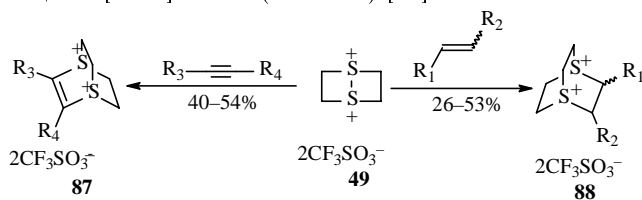


Схема 32

нам или алкинам. Среди бициклических дисульфоний-дикатионов в такое взаимодействие вступает только стерически напряженный дикатион **49**. Реакция протекает в мягких условиях и приводит к продуктам присоединения двух сульфониевых групп — бициклическим сульфониевым солям **87** и **88** ряда бицикло[2.2.2]октана (схема 33) [92].



R₁ = Ph, 4-MeC₆H₄, 1-нафтил, 2-тиенил, циклопропил

R₂ = H, CH₃, R₁+R₂ = —CH₂—

R₃ = Ph, 2-тиенил, 2-(5-Me-тиенил)

R₄ = H, Me, Et, Ph

Схема 33

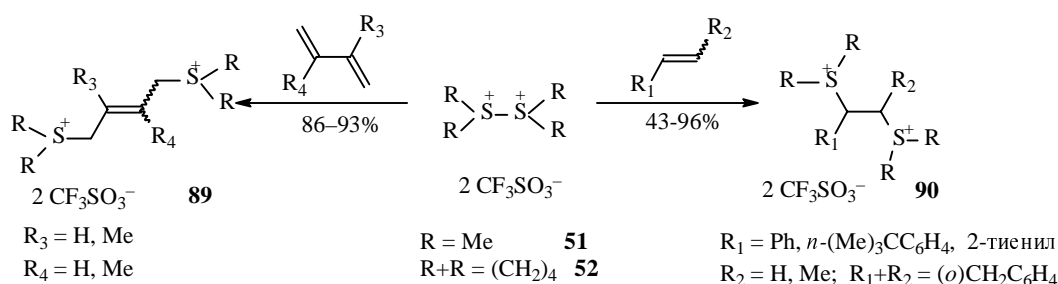


Схема 34

Реакция чувствительна к стерическим и электронным факторам — в случае дикатиона **49** только взаимодействие с моно- и 1,2-дизамещенными алкенами приводит к идентифицируемому продуктам реакции. Этилены, не содержащие двойную связь, сопряженную с ароматическим или циклопропановым ядром, не вступают в данное взаимодействие. В случае *виц*-дизамещенных алкенов, относительная конфигурация заместителей при двойной связи исходного алкена сохраняется в продукте реакции. Единственным примером нестереоселективного присоединения дикатиона **49** является реакция с β -деутеростиролом [93].

Ациклические S—S дикатионы **51**, **52** при реакции с алкенами также дают 1,2-дисульфониевые соли **90** [73]. При этом в случае *виц*-дизамещенной двойной связи образуется смесь двух диастереомеров. Взаимодействие с сопряженными диенами приводит исключительно к продуктам 1,4-присоединения **89** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (схема 34).

Для данного превращения рассматривались два альтернативных механизма: синхронный механизм, включающий циклическое переходное состояние **91**, и последовательное электрофильное присоединение, протекающее через карбокатионный интермедиат **92** (схема 35). Механизмы изучены расчетными методами с привлечением теории молекулярных орбиталей (МО) [94]. Взаимодействие двух сульфидных фрагментов, приводящее к образованию S—S дикатиона при двух-электронном окислении, иллюстрируется диаграммой на схеме 35 [95, 96].

Молекулярное и электронное строение для некоторых дисульфоний-дикатионов и их предшественников исследовано с помощью расчетов с использованием базиса HF/6-31G* [94, 97]. Для 1,4-дителиониабисцикло[2.2.0]гексана и *sp-sp* конформации тетраметилдисульфоний-дикатиона разница в уровнях энергии молекулярных орбиталей $n[S] - n[S]$ и $n[S] + n[S]$ значительно увеличивается в результате стерических напряжений и порядок орбиталей соответствует случаю *B* (см. схему 35). В менее напряженных системах порядок орбиталей соответствует диаграмме *C* (1,5-дителиониабисцикло[3.3.0]октан, 1,4-дителиониабисцикло[3.2.0]гептан) или диаграмме *A* (*ap-ap*

конформер тетраметилдисульфоний-дикатиона). В двух последних случаях, энергетический выигрыш при присоединении дикатионов к алкенам значительно уменьшается вследствие увеличения разницы в уровнях энергии взаимодействующих орбиталей [98].

Расчетное моделирование фронтального взаимодействия этилена и 1,4-дителиониабисцикло[2.2.0]гексана методом Хартри—Фока с использованием базисного набора орбиталей 6-31G* не дало оптимальной структуры промежуточного активированного комплекса. В этом случае синхронное супраповерхностное присоединение должно протекать через антиароматическое переходное состояние, термически запрещенное в соответствии с правилом Вудварда—Гофмана [99]. В то же время, орбитальные факторы благоприятствуют боковому сближению реагентов, приводящему к реализации последовательного механизма реакции. Дан-

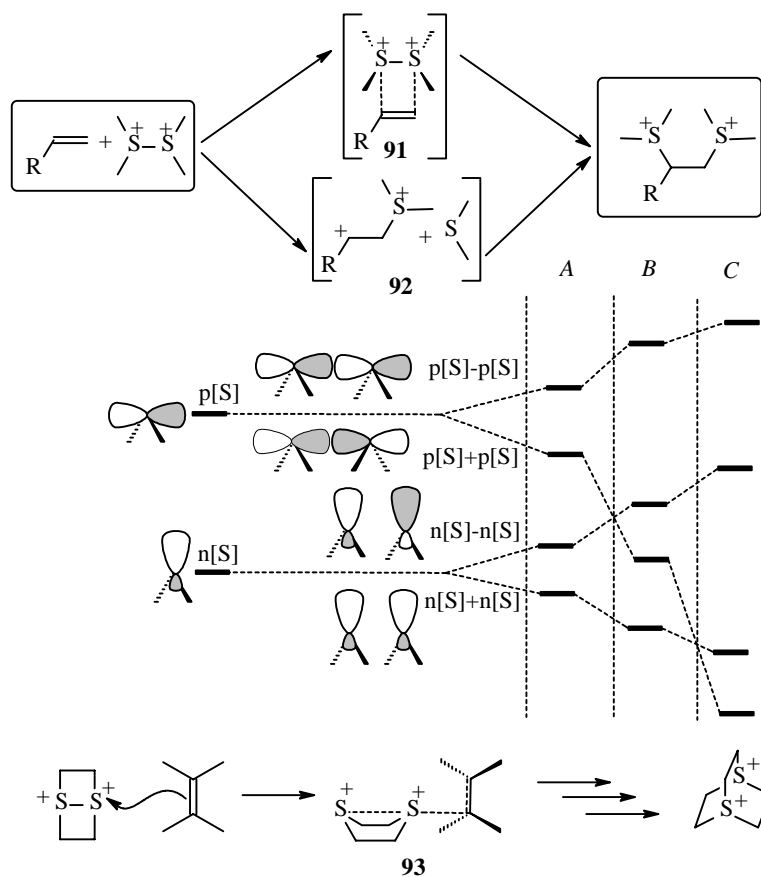


Схема 35

ный процесс может быть описан как S_N2 -подобное замещение при сульфониевом атоме серы дикатиона ($S_N2(S)$) или как электрофильное присоединение к двойной $C=C$ -связи. При такой ориентации реагентов была успешно оптимизирована геометрия промежуточного π -комплекса **93** [94]. Расстояние между реакционными центрами в комплексе **93**, т.е. этиленовыми атомами углерода и ближайшим атомом серы дикатиона в эписульфониевом ионе, равно 2,74 и 2,96 Å.

В соответствии с последовательным электрофильным механизмом, разница в стереохимии продуктов реакции алкенов с циклическим **49** и ациклическим **51** дисульфоний-дикатионами может быть объяснена более высокими скоростями внутримолекулярных реакций по сравнению с межмолекулярными. Действительно, в образующемся в результате первоначальной атаки $S-S$ дикатиона по двойной $C=C$ -связи интермедиате **94** «улавливание» карбокатионного центра в случае циклического дикатиона происходит внутримолекулярно и вследствие этого протекает с сохранением в продукте реакции относительной конфигурации заместителей при двойной связи исходного алкена. Однако ациклический дикатион претерпевает вначале распад на две кинетически независимые частицы (**95** и диметилсульфид) и «улавливание» карбокатионного интермедиата происходит межмолекулярно с потерей стереоселективности (схема 36).

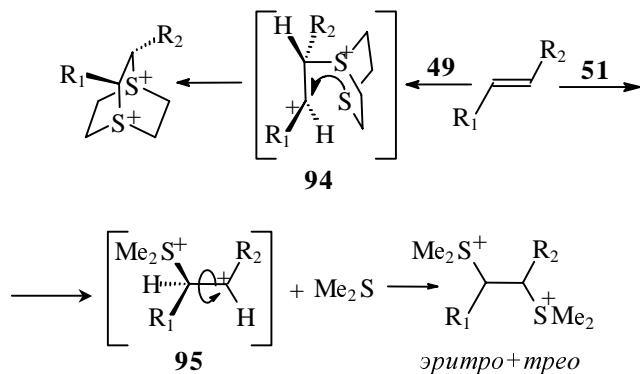


Схема 36

Аномально протекает взаимодействие простых ациклических $S-S$ дикатионов с ацетиленами. Продуктами реакции являются не непредельные дисульфониновые соли, а соответствующие винилтрифторметилсульфонаты **96** [100] (схема 37). Ранее было показано [101], что реакция трифторметилсульфоната трифторметилсульфонилсульфония (диметилсульфидитрифлата) с рядом ацетиленов приводит к ана-

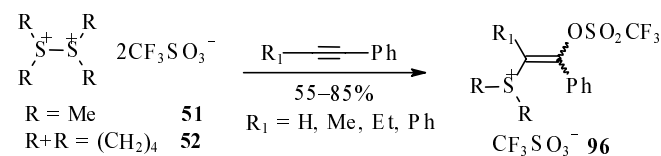


Схема 37

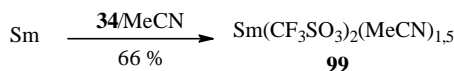
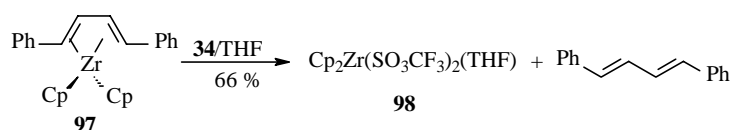
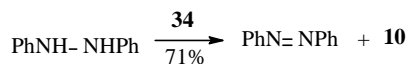
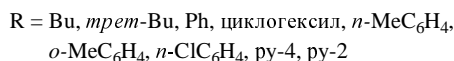
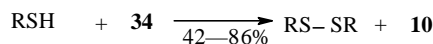
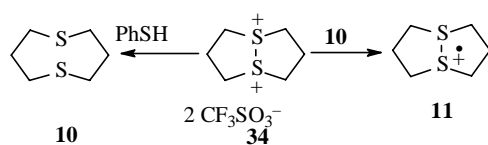


Схема 38

логичным винилтрифторметилсульфонатам. Столь существенное различие в направлении взаимодействия циклических и ациклических дикатионов с ацетиленами также подтверждает последовательный электрофильный механизм этого процесса.

Восстановление дисульфоний-дикатионов. Реакции с основаниями

В зависимости от восстановительного потенциала реагента, восстановление бициклического $S-S$ дикатиона **34** может приводить к бисульфиду **10** или стабильному катион-радикалу **11**. Например, реакция дикатиона **34** с сульфидом **10** дает соответствующий катион-радикал **11**, тогда как его обработка тиофенолом [44] или 1,2-дифенилгидразином [91] приводит к бисульфиду **10**. Окисление меркаптанов дисульфоний-дикатионом **34** протекает в мягких условиях с образованием соответствующих дисульфидов с высокими выходами [102]. Кроме того, дикатион **34** использовался как мягкий и селективный окислитель для синтеза свободных трифторметансульфонатов переходных металлов. Обработка диенового комплекса циркония **97** дикатионом **34** приводит к бистрифторметансульфонату **98** с хорошим выходом [103]. Другим интересным приложением этой реакции является окисление металлического самария с образованием бистрифторметансульфоната самария **99**, являющегося активным и диастереоселективным катализатором для синтеза пинаконов (схема 38) [104].

По аналогии со свойствами простых сульфониновых солей, реакция дисульфоний-дикатионов с основаниями может приводить к первоначальному α - или β -депротонированию. Продукт α -депротонирования $S-S$ дикатиона является ключевым интермедиатом при перегруппировке Пуммерера моносульфоксидов некоторых бисульфидов (**13**, **56**, **59**) [79, 80]. Прямое образование илидов дисульфоний-дикатионов отмеча-

ли [58] при обработке сульфенилиминов **14**, **41** трет-бутилатом натрия. Реакция ангидрида трифторметансульфоновой кислоты с сульфоксидом **100** приводит к сульфониевой соли **102** через депротонирование соответствующего S—S дикатиона **101** (схема 39) [72].

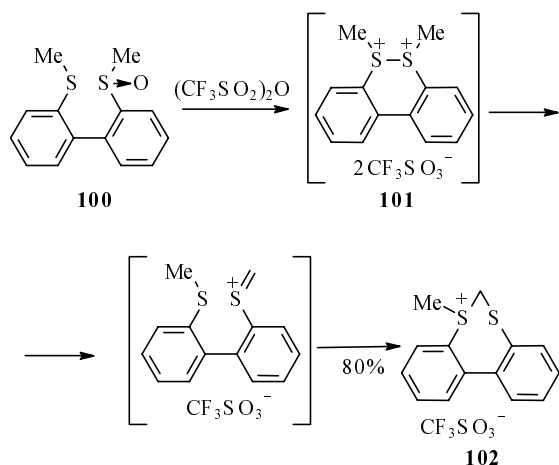


Схема 39

Наиболее интересные данные были получены при попытке прямого депротонирования стабильного дикатиона **34** сильными основаниями. Все изученные основания — реагенты Гриньяра, литийорганические соединения, алкоксиды — выступают по отношению к данному дикатиону как одноэлектронные доноры, приводя к образованию соответствующего биссульфида **10** [105]. Карбанионные реагенты в результате такого одноэлектронного окисления образуют радикальные фрагменты, претерпевающие, как правило, последующую димеризацию. Например, реакция флуорениллития с дикатионом **34** приводит к димеру **103** (схема 40) [90].

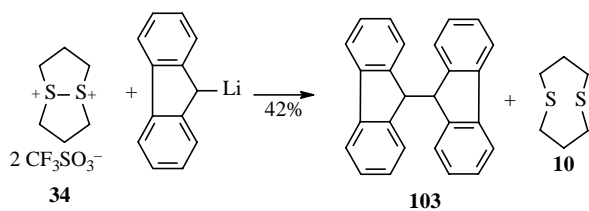


Схема 40

Se—Se, Te—Te и смешанные дикатионы

Увеличение атомного радиуса и поляризуемости селена и теллура, а также снижение электроотрицательности этих элементов по сравнению с серой приводит к большей стабильности Se—Se и Te—Te дикатионов. Кроме того, благодаря похожим химическим свойствам и электронным структурам халькогенов возможно существование смешанных дикатионов.

Методы получения селен-, теллур- и смешанных дикатионов во многом аналогичны способам синтеза дисульфоний-дикатионов. Окисление бисселенидов до диселений-дикатионов **104** под действием солей

нитрозилий-катиона — NOBF₄, NOPF₆ — [106] протекает быстрее, чем окисление аналогичных сульфидов, а дикатионы образуются с более высокими выходами (схема 41) [90, 107].

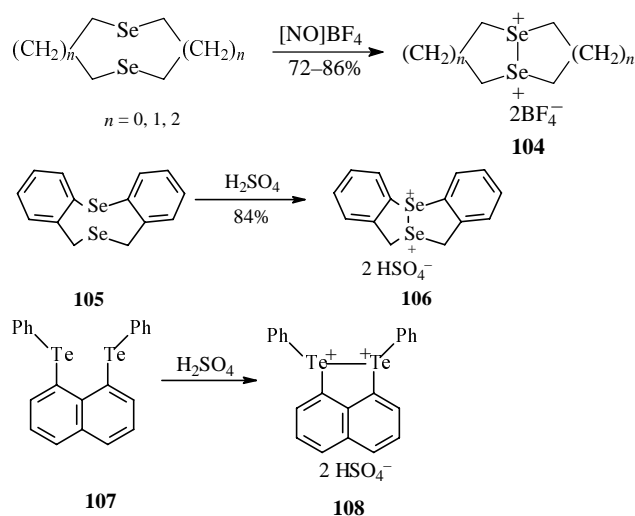


Схема 41

Так как восстановительный потенциал селенидов существенно выше, окислительное генерирование Se—Se и S—Se дикатионов при обработке концентрированной серной кислотой является более общим методом, чем синтез дисульфоний-дикатионов. Например, дикатионы **106** и **108** легко образуются при растворении соответствующего бисселенида **105** и бистеллурида **107** в серной кислоте [108—110]. Единственным ограничением данного метода является нестабильность некоторых субстратов в концентрированной серной кислоте [111].

Возможность получения селен- или теллурсодержащих дикатионов прямым окислением с использованием трифторметансульфонового ангидрида изучена сравнительно недавно [112], описан синтез дикатиона **110** из бисхалькогенида **109** (схема 42).

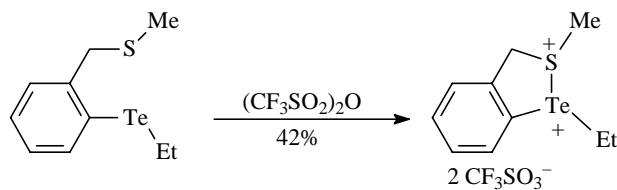
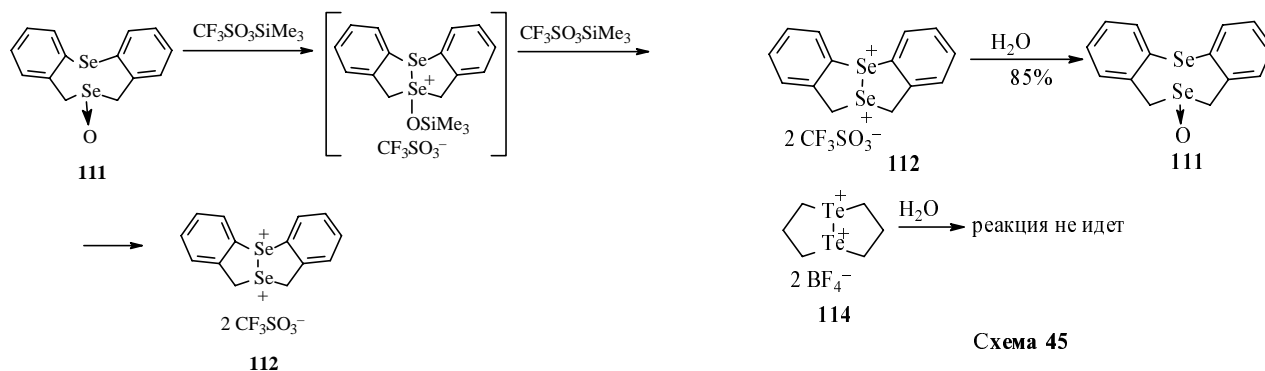
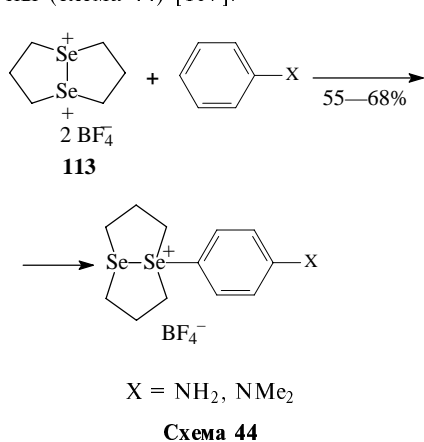


Схема 42

Наиболее универсальный метод синтеза S—S дикатионов реакцией ангидрида трифторметансульфоновой кислоты с моносульфидами биссульфидов имеет существенные ограничения для селена ввиду неустойчивости селеноксидов, содержащих β-водородные атомы [113—115]. Помимо ангидрида в данном превращении может быть использован триметилсилил-окситрифторметансульфонат. Обработка последним селеноксидом **111** приводит к дикатиону **112** (схема 43) [116].



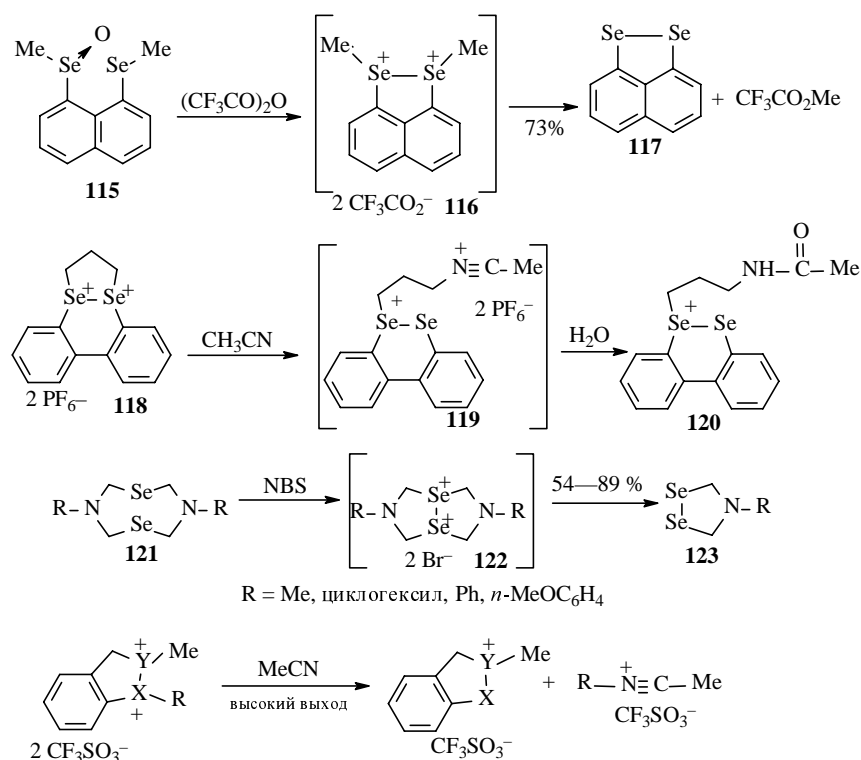
Диселеноний-, дителлурий- и смешанные сульфоний-селеноний-дicationоны могут проявлять окислительные и электрофильные свойства. При этом наиболее характерным является замещение при оиевом атоме под действием нуклеофильных реагентов [90]. Ввиду повышенной стабильности более тяжелых дихалькоген-дicationонов, диселеноний- и смешанные селеноний-сульфоний-дicationоны реагируют только с высоконуклеофильными субстратами, такими как анилин и *N,N*-диметиланилин, но не вступают во взаимодействие с фенолом и трифениламином [106]. Реакции дителлурий-дicationонов с активированными ароматическими соединениями вообще не известны (схема 44) [107].



Пониженная электрофильность производных селена и теллура по сравнению с S-S дicationонами проявляется также при их гидролизе. В общем, диселеноний-дicationоны более устойчивы к действию воды, чем соответствующие дисульфоний-дicationоны. Так, 1,5-диселенониабисцикло-[3.3.0]октан **113**, который, как ожидалось, при гидролизе мог давать неустойчивый селеноксид, устойчив в водном растворе [117]. Вместе с тем, дication **112** медленно гидролизует водным раствором карбоната натрия с образованием селеноксида **111** [116, 118]. Дителлурий-дика-

тион **114** настолько устойчив к гидролизу, что его окислительные свойства изучали в водном растворе (схема 45) [107].

В случае наиболее лабильных соединений возможным направлением взаимодействия диселеноний- и дителлурий-дicationонов с нуклеофильными реагентами является также замещение при α -углеродном атоме (схема 46). Например, образование диселенида **117** из селеноксида **115** объясняется деметилированием промежуточного дicationа **116** присутствующими в среде трифторацетат-анионами [119]. Деалкилирование соли **118** в растворе ацетонитрила (соль устойчива только при температуре ниже -20°C), приводит к нитрильной соли **119**, гидролиз которой дает амид **120** [58]. Предполагается, что ключевой стадией окислительного синтеза 1,2-диселен-4-азолидинов **123** из восьмичленного гетероцикла **121** также является деалкилирование промежуточного диселеноний-дicationа **122** [120].



124: X = Se, Y = S, R = Et; **125:** X = Te, Y = S, R = *i*-Pr; **126:** X = Te, Y = Se, R = *i*-Pr

Схема 46

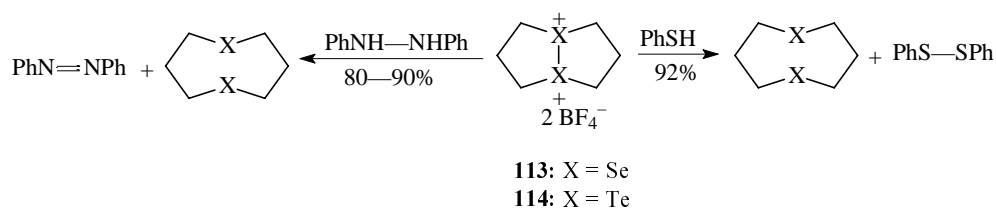


Схема 47

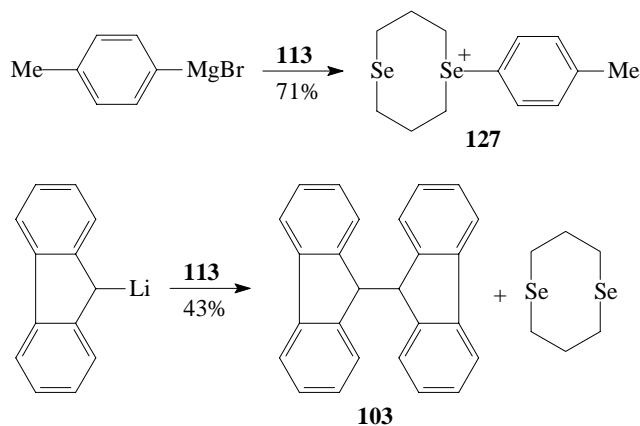


Схема 48

Главным направлением деструкции лабильных смешанных дикатионов **124**—**126** также является деалкилирование. Стабильность этих дикатионов зависит от природы халькогена и структуры заместителя [112]. В общем, порядок устойчивости соответствует изменению электроотрицательности и уменьшается в ряду: $\text{Te} \gg \text{Se} > \text{S}$ (см. схему 46) [89, 112].

Окислительные свойства дителлурий- и диселеной-дикатионов аналогичны S—S дикатионам. Например, обработка тиофенола или 1,2-дифенилгидразина Se—Se дикатионом **113** и Te—Te дикатионом **114** приводит соответственно к дифенилсульфиду или азобензолу и восстановленным бисхалькоенидам (схема 47) [106, 107, 117]. Восстановление дикатионов **113** и **114** боргидридом натрия NaBH_4 приводит количественно к тем же бисхалькоенидам [121].

Также как S—S дикатион **34**, диселеной-дикатион **113** и дителлурий-дикатион **114** при обработке основаниями не удается депротонировать. Реакция дикатиона **113** с флуорениллитием приводит к бисселениду и димеру флуорена **103** [90]. *n*-Толлилмагниевый бромид, являющийся более мягким основанием Льюиса, дает селенонивую соль **127** — продукт нуклеофильного замещения при оиевом атоме (схема 48) [122].

Трихалькоген-дикатионы

Стабилизация двух катионных центров на атомах серы при генерировании дисульфий-дикатионов происходит через образование новой S—S связи между сульфониевыми атомами. Когда такое взаимодействие включает три атома халькогена, образуется новый интересный тип дикатионов, содержащий центральный гипервалентный атом — сульфуранный, селенураный или теллуруанный [88].

Для синтеза трихалькоген-дикатионов могут быть использованы те же методы, что и для получения дисульфий-дикатионов, например, окисление подходящих трисульфидов концентрированной серной кислотой или солями нитрозил-катиона, а также реакция соответствующих моносульфоксидов с трифторметансульфоным ангидридом или концентрированной серной кислотой [123]. Обработка трисульфида **128** концентрированной серной кислотой или двумя эквивалентами борфторида нитрозония приводит к образованию дикатиона **129** (схема 49) [124].

Стереохимические особенности сульфоксида **130** благоприятствуют образованию сульфуранового дикатиона **131** при обработке **130** концентрированной серной кислотой [125, 126]. Образование похожего сульфуранового дикатиона **133** было постулировано

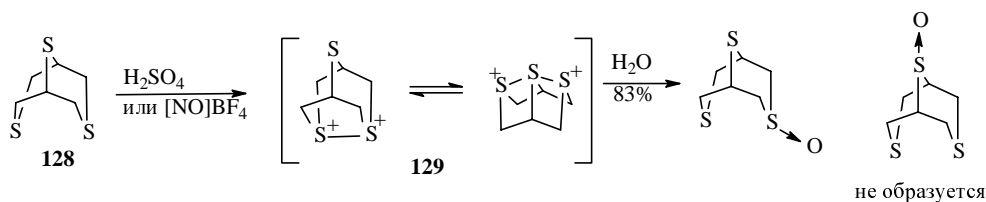


Схема 49

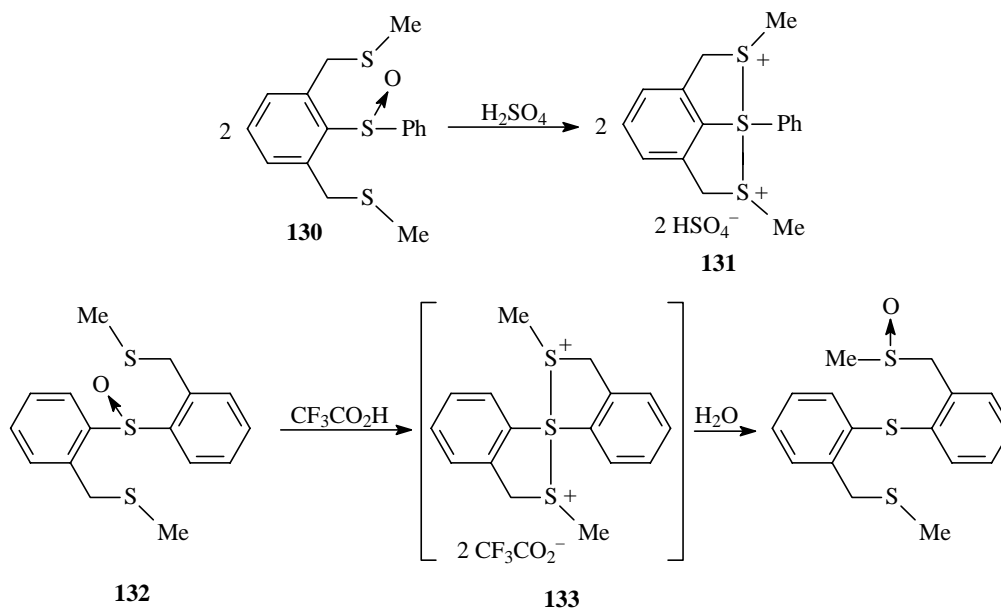


Схема 50

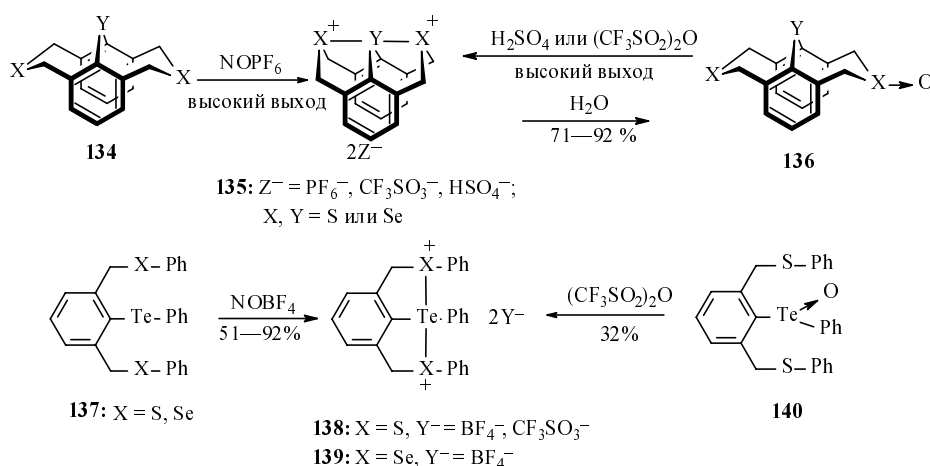


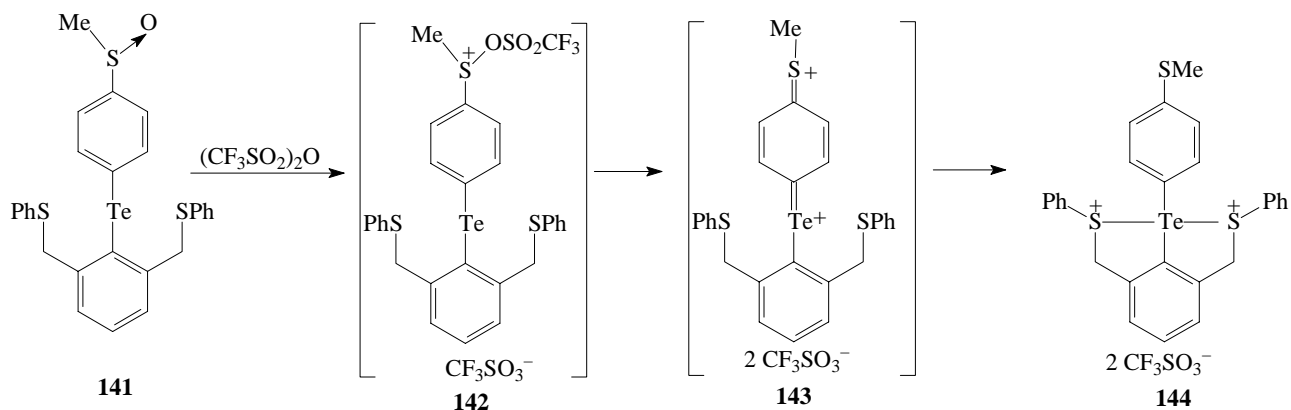
Схема 51

для объяснения 1,5-миграции атома кислорода в реакции моносульфида **132** с трифторуксусной кислотой (схема 50) [76].

Дикацион **135** (X = Y = S), полученный реакцией циклического моносульфида **136** с ангидридом трифторметансульфоновой кислоты (схема 51), оказался достаточно стабильным, он был выделен в индивидуальном кристаллическом виде и исследован спектральными методами [127]. На основании аналогичных трисгалогенидов получены и исследованы трихалькоген-диканионы, содержащие один или два различных атомов халькогена. Так, селенурановые диканионы **135** (X = S или Se, Y = Se) получены окислением трис-халькогенида **134** солями нитрозил-катиона и обработкой соответствующих монооксидов **136** концентрированной серной кислотой или трифторметансульфоновым ангидридом [128]. Окисление трис-халькогенида **137** борфторидом нитрозония и реакция теллуриоксида **140** с ангидридом трифторметансульфо-

новой кислоты приводит к соответствующим теллурановым диканионам **138**, **139** (см. схему 51) [129].

Строение соли **135** (X = Y = Se) изучено PCA. В соответствии с полученными данными [130] триселений-дикацион **135** (X = Y = Se) имеет сложную структуру с углом C(Ar)—Se—C(Ar) 95,6°. Расстояния между атомами селена (2,65 и 2,56 Å) несколько больше, чем длина ординарной связи Se—Se в диселенидах (2,34 Å). Угол Se—Se—Se (170°) соответствует ожидаемому для двухэлектронной трехцентровой (2e—3c) связи. Большое значение константы спин-спинового взаимодействия (210 Гц) между селеновыми и селенурановыми атомами, наблюдаемое в ⁷⁷Se ЯМР-спектре, также согласуется с наличием между ними связи [131]. Данные о строении диканиона **139** согласуются с теллурановой структурой: центральный атом теллура имеет тригонально-бипирамидальную конфигурацию, расстояния Se...Te (2,78 Å) и S...Te (2,67 Å) немного больше, чем длина соответствующей

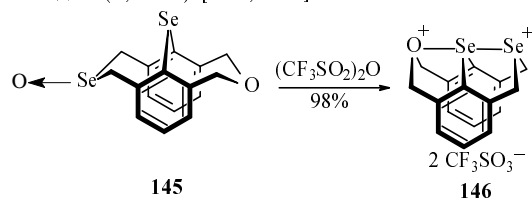


ординарной связи Se—Te (2,52 Å) и S—Te (2,36 Å), угол Se—Te—Se равен 160° [129].

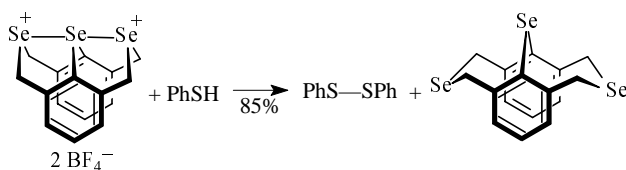
С использованием RHF/3-21G* базисного набора орбитальных функций и метода анализа естественной заселенности атомов рассчитано распределение зарядов в триселеной-дикатионе **135** (X = Y = Se) [130, 132, 133]. Согласно полученным данным, положительный заряд локализован исключительно на трех атомах селена, без включения в сопряжение фенильных колец. Заряд на центральном атоме равен +1,02, в то время как концевые атомы несут несколько меньший заряд (+0,70). Порядок связи Se—Se по Малликену равен 0,59 [134]. В дикатионе **138** теллурановый атом несет заряд +1,60, а в **139**, в селениевом окружении, заряд несколько ниже (+1,42). Заряды на сульфониевых и селениевых атомах равны +0,49 и +0,61 соответственно [135].

Интересный способ генерирования теллуранового дикатиона основан на электронном переносе с удаленной сульфоксидной группы через π-сопряженную ароматическую систему по принципу «домино». Обработка субстрата **141** трифторметансульфоновым ангидридом (схема 52) приводит к восстановлению терминальной сульфоксидной группы и окислению находящегося в *para*-положении атома теллура с образованием трихалькоген-дикатиона **144** через промежуточную сульфониевую соль **142** и хиноидную структуру **143** [136].

Единственный пример трихалькоген-дикатиона с участием атома кислорода — селенурановый дикатион **146**, получен реакцией селеноксида **145** с трифторметансульфоновым ангидридом [137] (схема 53). Данные РСА дикатиона **146** подтверждают образование гипервалентной структуры с почти линейной геометрией фрагмента O—Se—Se (165°) и связью Se—Se (2,39 Å), соответствующей длине ординарной связи Se—Se в диселенидах (2,34 Å) [137, 138].



Химические свойства трихалькоген-дикатионов аналогичны свойствам обычных дихалькоген-дикатионов, однако значительно менее изучены. Гидролиз халькогенурановых дикатионов происходит преимущественно при окислении атома халькогена. Также как простые дихалькоген-дикатионы, трихалькоген-дикатионы проявляют окислительные свойства. Например, восстановление дикатиона **135** (X = Y = Se) под действием солей самария Sm (II), трифенилфосфина или тиофенола приводит к трисселениду (схема 54) [128].



Кластерные халькоген-дикатионы

Полиатомные дикатионы серы, селена и теллура были открыты в конце 1960-х годов при изучении уже известных за столетие до этого интенсивно окрашенных растворов, образующихся при растворении халькогенов в концентрированной серной кислоте или олеуме [139]. Первыми дикатионами, строение которых изучено методом РСА, были гидросульфат тетраатомного селенового дикатиона Se₄²⁺ [140], тетраалюминат октаатомного дикатиона Se₈²⁺ [141] и тетраатомного теллурического дикатиона Te₄²⁺ [142]. К настоящему времени накоплен обширный материал о синтезе и строении ряда гомо- и гетерополиатомных халькоген-дикатионов (табл. 2) [143]. Основные результаты изучения таких дикатионов суммированы в ряде обзоров [144–146], включая опубликованные сравнительно недавно [143, 147].

Для синтеза полиатомных халькоген-дикатионов используют два основных подхода. Это окисление с помощью подходящих одно- (WCl₆, WF₆, PtF₆, SO₃F^{•-} радикал) или двухэлектронных окислителей (SbF₅, AsF₅) [148] и самоокисление-самовосстановление между элементарным халькогеном и галогенидом халькогена, активированного подходящей кислотой Льюиса (AlCl₃, Ag[Sb(OTeF₅)₆], BiCl₃, NbOCl₃) (схема 55) [149, 150].

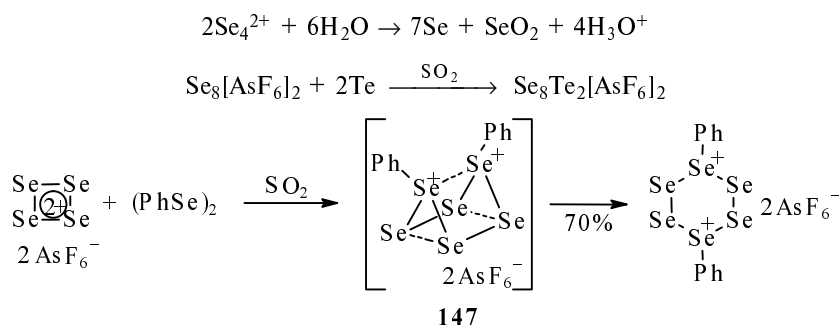


Схема 59

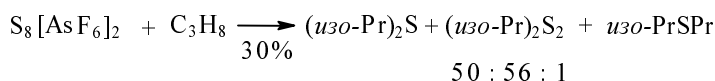
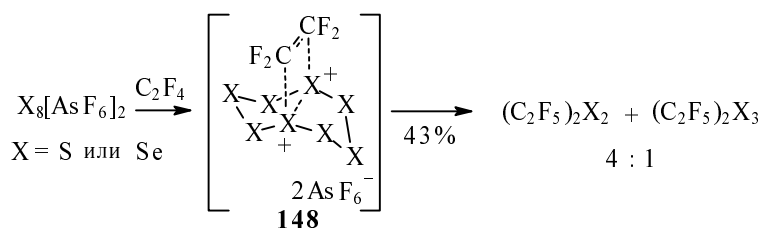


Схема 60

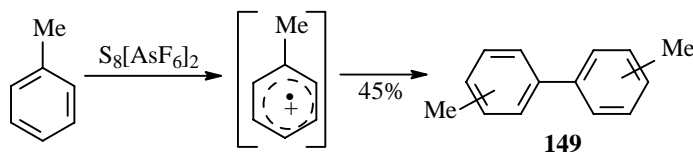


Схема 61

ароматического тетраатомного селенового дикатиона с дифенилдиселенидом приводит к соединению **147** состава $\text{Ph}_2\text{Se}_6^{2+}$, содержащему шестичленное селеновое кольцо (схема 59) [169].

Реакция дикатионов S_8^{2+} , S_4^{2+} , Se_8^{2+} , Se_4^{2+} и Te_4^{2+} с тетрафторэтиленом или гексафторпропиленом обычно приводит к смеси перфторалкилхалькогенидов [170–172]. Авторы [173] предполагают, что реакция протекает через циклический интермедиат **148**, аналогичный предполагаемому для синхронного механизма реакции дисульфоний-дикатионов с алканами (схема 60) [92, 93]. Данное превращение может быть описано также в рамках свободнорадикального механизма.

Присутствие свободных радикалов в растворе дикатиона S_8^{2+} было известно уже давно. Первоначально радикальные частицы S_4^{+} , образующиеся при симметричном распаде иона S_8^{2+} под действием электростатических сил, были обнаружены методом ЭПР [174]. В общем, радикальные превращения характерны для окислительно-восстановительных реакций с участием неорганических халькоген-дикатионов [175]. Например, реакция соли $\text{S}_8[\text{AsF}_6]_2$ с пропаном или *n*-бутаном приводит к смеси изомерных сульфидов с общим выходом 30%. Толуол окисляется дикатионом S_8^{2+} с образованием смеси изомерных бифенилов **149** (схема 61).

Таким образом, халькоген-дикатионы, долгое время рассматривавшиеся лишь как гипотетические или эфемерные интермедиаты, сейчас являются предметом многих химических исследований. Необычное строение таких соединений и их уникальная реакционная способность принципиально отличают их от других классов органических соединений. Большое структурное разнообразие описанных к настоящему времени дихалькоген-дикатионов и возможность их практического использования определяют быстрое развитие данной области исследований.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 03-03-32024-а), и Фонду содействия отечественной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Price S.D., Manning M., Leone S.R. J. Am. Chem. Soc., 1994, v. 116, p. 8673.
2. Nenajdenko V.G., Shevchenko N.E., Balenkova E.S., Alabugin I.V. Chem.Rev., 2003, p. 229.
3. Int. J. Mass Spectrom., 1999, v. 192.
4. Shields G.C., Moran T.F. Theor. Chim. Acta, 1986, v. 69, p. 147.
5. Price S.D. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, v. 93, p. 2451.
6. Mathur D. Phys. Reports, 1993, v. 225, p. 193.
7. Lammersma K., Schleyer P., Schwarz H. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1989, v. 28, p. 1321.
8. Schroder D., Schwarz H. J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 7385.
9. Olah G.A. Angew. Chem., Int. Ed., 1993, v. 32, p. 767.
10. Alder R.W. Tetrahedron, 1990, v. 46, p. 687.
11. Furukawa N., Kobayashi K., Sato S. J. Organomet. Chem., 2000, p. 611, p. 116.
12. Fujihara H., Furukawa N. Rev. Heteroat. Chem., 1992, v. 6, p. 263; Fujihara H., Furukawa N. Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi., 1991, v. 49, p. 636.
13. Musker K.W. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 200.
14. Basch H., Hoz S., Goldberg M. Israel J. Chem., 1993, v. 33, p. 403.
15. Baird N.C. J. Comp. Chem., 1984, v. 5, p. 35.
16. Basch H., Hoz S., Goldber M., Gamss L. Israel J. Chem., 1991, v. 31, p. 335.
17. Balaban A.T., De Mare G.R., Pourier R.A. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1989, v. 183, p. 103.
18. Wong M.W., Nobes R.H., Bouma W.J., Radom L.J. J. Chem. Phys., 1989, v. 91, p. 2971; Nobes R.H., Moncrieff D., Wong M.W. e. a. Chem. Phys. Lett., 1991, v. 182, p. 216.
19. Autenrieth W., Bruning A. Chem. Ber., 1903, Bd. 36, S. 183.
20. Breslow D.S., Skolnik H. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. New York: Wiley Interscience, 1966, v. 21, 127 p.
21. Numata T., Oae S. Int. J. Sulfur Chem., 1971, v. 1, p. 6.
22. Ruffato V., Miotti U. J. Gazz. Chem. Ital., 1978, v. 108, p. 91.
23. Gourcy J.G., Jeminet G., Simonet J. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, p. 634.

24. Musker W.K. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 200.
25. Musker W.K., Rouch P.B. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6745.
26. Leonard N.J. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 423.
27. Musker W.K., Gorewit B.V., Roush P.B., Wolford T.L. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3235.
28. Hoffmann R. Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 1.
29. Doi J.T., Kessler R.M., Deleuw D.L. e. a. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 3730.
30. Iwasaki F., Furukawa N. Acta Cryst., 1987, v. C43, p. 80.
31. Hesse G., Thieme R. Lieb. Ann. Chem., 1965, Bd. 686, S. 64.
32. Cottrell P.T., Mann C.K. J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, p. 1499.
33. Gilbert B.C., Hodgeman D.K.C., Norman R.O.C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, p. 1748.
34. Symons M.C.R. Ibid., 2, 1974, p. 1618.
35. Meissner G., Henglein G., Beck A. Z. Naturforsch., 1967, S. 226.
36. Asmus K.D. Acc. Chem. Res., 1979, p. 436.
37. Lambert J.B. Tetrahedron, 1990, v. 46, p. 2677; White J.M., Robertson G.B. J. Org. Chem., 1992, v. 57, p. 4638; Kuan Y.L., White J.M. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, p. 1195; Green A.J., Kuan Y.L., White J.M. J. Org. Chem., 1995, v. 60, p. 2734; Chan V.Y., Clark C., Giordano J. e. a. J. Org. Chem., 1996, v. 61, p. 5227; Lambert J.B., Wang G.T., Finzel R.B., Teramura D.H. J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 7838; Nguyen K.A., Gordon M.S., Wang G.T., Lambert J.B. Organometallics, 1991, v. 10, p. 2798.
38. Jouikov V., Fattahova D. Electrochim. Acta, 1998, v. 43, p. 1811.
39. Musker W.K., Wolford T.L., Roch P.B. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6416.
40. Wilson G.S., Swanson D.D., Klug J.T. e. a. Ibid., 1979, v. 101, p. 1040.
41. Ryan M.D., Swanson D.D., Glass R.S., Wilson G.S. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1069.
42. Ammar F., Saveant J.M. J. Electroanal. Chem., 1973, v. 47, p. 115.
43. Shine H.J., Piette L. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4798.
44. Musker W.K., Wolford T.L. Ibid., 1976, v. 98, p. 3055.
45. Zhou W., Clennan E.L. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, p. 2261.
46. Fujihara H., Chiu J. J., Furukawa N. Chem. Lett., 1990, p. 2217.
47. Fujihara H., Chiu J.J., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1989, v. 30, p. 2805.
48. Furukawa N., Kimura T., Horie Y. e. a. Ibid., 1992, p. 33, v. 1489.
49. Furukawa N., Ishikawa Y., Kimura N., Ogawa S. Chem. Lett., 1992, p. 675.
50. Kimura T., Horie Y., Ogawa S., Furukawa N. Heteroatom Chem., 1992, v. 4, p. 243.
51. Шевченко Н.Е., Ненайденко В.Г., Баленкова Е.С. Изв. АН. Сер. хим., 2000, с. 1421.
52. Nenajdenko V.G., Verteletzkiy P.V., Koldobskij A.B. e. a. J. Org. Chem., 1997, v. 62, p. 2483.
53. Dorman F.H., Morrison J.D. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 575.
54. Gill P.W., Radom L. J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, p. 5311.
55. Ohkata K., Okada K., Akida K.Y. Tetrahedron Lett., 1985, v. 26, p. 4491.
56. Furukawa N., Kawada A., Kawai T. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, p. 1151.
57. Fujihara H., Kawada A., Furukawa N. Heterocycles, 1986, v. 24, p. 17.
58. Furukawa N., Shima S., Ogawa S. Heteroatom Chem., 1995, v. 6, p. 559.
59. Yoshimura T., Omata T., Aida T. e. a. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1728.
60. Rasul G., Prakash G.K.S., Olah G.A. Ibid., 2000, v. 65, p. 8786.
61. Glass R.S., Hojjatie M., Setzer W.N., Wilson G.S. Ibid., 1986, v. 51, p. 1815.
62. Glass R.S., Broeker J.L., Firouzabadi H. Ibid., 1990, v. 55, p. 5739.
63. Bahnemann D., Asmus K. D. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, p. 238.
64. Fujihara H., Kawada A., Furukawa N. J. Org. Chem., 1987, v. 52, p. 4254.
65. Fujihara H., Akaishi R., Furukawa N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, p. 930.
66. Baraznenok I.L., Nenajdenko V.G., Balenkova E.S. Tetrahedron, 2000, p. 3077.
67. Fujihara H., Furukawa N. Mol. Struct., 1989, v. 186, p. 261.
68. Iwasaki F., Toyoda N., Akaishi R. e. a. Bull. Chem. Soc. Jap., 1988, v. 61, p. 2563.
69. Musher J.I. Angew. Chem., 1969, v. 81, p. 68.
70. Serita M., Tamaoki M., Itoh K. J. Phys. Chem., 1988, v. 92, p. 1747.
71. Nakayama N., Takahashi O., Kikuchi O., Furukawa N. Heteroatom Chem., 2000, v. 11, p. 31.
72. Furukawa N., Kobayashi K. J. Synth. Org. Chem. Jap., 1997, v. 55, p. 1006.
73. Nenajdenko V.G., Shevchenko N.E., Balenkova E.S. Tetrahedron, 1998, v. 54, p. 5353.
74. Nenajdenko V.G., Verteletzkiy P.V., Balenkova E.S. Sulfur Lett., 1996, v. 20, p. 75.
75. Hendrickson J. B., Schwartzman S. M. Tetrahedron Lett., 1975, v. 16, p. 273.
76. Ohkata K., Okada K., Akida K. Heteroatom Chem., 1995, v. 6, p. 145.
77. Kobayashi K., Obinata T., Furukawa N. Chem. Lett., 1997, p. 1175.
78. Doi J.T., Musker W.K. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 3533.
79. Furukawa N., Kawada A., Kawai T., Fujihara H. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, p. 1266.
80. Fujihara H., Kawada A., Furukawa N. Gazz. Chim. Ital., 1989, v. 119, p. 617.
81. Furukawa N., Shima H., Ogawa S. Heteroatom Chem., 1995, v. 6, p. 559.
82. Kobayashi K., Koyama E., Namatame K. e. a. J. Org. Chem., 1999, v. 64, p. 3190.
83. Fujihara H., Akaishi R., Furukawa N. Bull. Chem. Soc. Jap., 1987, v. 60, p. 4451.
84. Masuda T., Aida T., Furukawa N., Oae S. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 6, p. 429.
85. Furukawa N., Shima H., Kimura T. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, p. 1762.
86. Общая органическая химия. Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. М.: Химия, 1982, т. 3, 736 с.
87. Shima H., Kobayashi R., Nabeshima T., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1996, v. 37, p. 667.
88. Furukawa N. Bull. Soc. Chem. Jap., 1997, v. 70, p. 2571.
89. Naka H., Maruyama T., Sato S., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1999, v. 40, p. 345.
90. Fujihara H., Akaishi R., Furukawa N. Tetrahedron, 1992, v. 49, p. 1605.
91. Fujihara H., Akaishi R., Furukawa N. Chem. Lett., 1988, p. 709.
92. Nenajdenko V.G., Shevchenko N.E., Balenkova E.S. J. Org. Chem., 1998, v. 63, p. 2168.
93. Шевченко Н.Е., Ненайденко В.Г., Музалевский В.М. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2004, с. 1660.
94. Писарев С.А., Шевченко Н.Е., Ненайденко В.Г. и др. Там же, 2003, с. 1580.
95. Rauk A. Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry. New York: Wiley Interscience, 1994, 310 p.
96. Zimmerman H.E., Zweig A. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1196.
97. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. e. a. J. Comp. Chem., 1993, v. 14, p. 1347.
98. Dewar M.J.S., Dougherty R.C. The PMO Theory of Organic Chemistry, New York: Plenum Press, 1975.

99. Chemical Reactivity and Reaction Paths. Ed. G. Klopman. New York: Jhon Wiley & Sons, 1974.
100. Ненайденко В.Г., Шевченко Н.Е., Баленкова Е.С. Ж. орган. химии, 1999, т. 35, с. 275.
101. Nenajdenko V.G., Verteletzkiy P.V., Balenkova E.S. Synthesis, 1997, p. 351.
102. Fujihara H., Akaishi R., Furukawa N. Bull. Chem. Soc. Jap., 1989, v. 62, p. 616.
103. Mashima K., Oshiki T., Matsuo Y., Tani K. Chem. Lett., 1997, p. 793.
104. Mashima K., Oshiki T., Tani K. J. Org. Chem., 1998, v. 63, p. 7114.
105. Fujihara H., R. Akaushi H., Furukawa N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, p. 147.
106. Fujihara H., Nakamura A., Akaishi R., Furukawa N. Chem. Lett., 1990, p. 393.
107. Fujihara H., Ninoi T., Akaishi R. e.a. Tetrahedron Lett., 1991, v. 32, p. 4537.
108. Fujihara H., Nakahodo T., Mima H., Furukawa N. Heterocycles, 1995, v. 41, p. 1127.
109. Fujihara H., Ishitani H., Takaguchi Y., Furukawa N. Chem. Lett., 1995, p. 571.
110. Fujihara H., Ueno Y., Chiu J.J., Furukawa N. Ibid., 1991, p. 1649.
111. Fujihara H., Yabe M., Chiu J.J., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1991, v. 32, p. 4345.
112. Naka H., Shindo M., Maruyama T. e. a. Chem. Lett., 1999, p. 723.
113. Reich H.J., Renga J.M., Reich I.L. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5434.
114. Luthra N.P., Odom J.D. The Chemistry Of Organic Selenium And Tellurium Compounds. New York: Wiley Interscience, 1986, v. 1.
115. Reich H.J., Wollowitz S., Trend J.E. e. a. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1697.
116. Fujihara H., Ueno Y., Chiu J. J., Furukawa N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, p. 1052.
117. Fujihara H., Akaishi R., Erata T., Furukawa N. Ibid., 1989, p. 1789.
118. Fujihara H., Mima H., Chiu J.J., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1990, v. 31, p. 2307.
119. Fujihara H., Saito R., Yabe M., Furukawa N. Chem. Lett., 1992, p. 1437.
120. Takikawa Y., Koyama Y., Yoshida T. e. a. Ibid., 1995, p. 277.
121. Fujihara H., Furukawa N. Phosphorus, Sulfur And Silicon, 1992, v. 67, p. 131.
122. Fujihara H., Akaishi R., Nakamura A., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1990, v. 31, p. 6375.
123. Furukawa N. Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., 1993, v. 74, p. 261.
124. Fujihara H., Akaishi R., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1989, v. 30, p. 4399.
125. Iwasaki F., Toyoda N., Yamazaki N. e. a. Acta Cryst., 1990, v. C46, p. 2154.
126. Fujihara H., Chiu J.J., Furukawa N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, p. 1359.
127. Fujihara H., Chiu J.J., Furukawa N. J. Am. Chem. Soc., 1988, v. 110, p. 1280.
128. Fujihara H., Mima H., Erata T., Furukawa N. Ibid., 1992, v. 114, p. 3117.
129. Bergholdt A.B., Kobayashi K., Horn E. e. a. Ibid., 1998, v. 120, p. 1230.
130. Nakahodo T., Takahashi O., Horn E., Furukawa N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, p. 1767.
131. Fujihara H., Mima H., Furukawa N. Tetrahedron, 1996, v. 52, p. 10375.
132. Weinhold F. Encyclopedia of Computational Chemistry. Ed. P.V.R. Schleyer. New York: Wiley Interscience, 1998, v. 3.
133. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. Chem. Rev., 1988, v. 88, p. 899.
134. Reed A.E., Schleyer P.R. J. Am. Chem. Soc., 1990, v. 112, p. 1434.
135. Mayer I. J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 1989, v. 186, p. 43.
136. Kobayashi K., Sato S., Horn E., Furukawa N. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, v. 39, p. 1318.
137. Fujihara H., Nakahodo T., Furukawa N. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, p. 311.
138. Fujihara H., Nakahodo T., Furukawa N. Tetrahedron Lett., 1995, v. 36, p. 6275.
139. Barr J., Gillespie R.J., Kapoor R., Malhotra K.C. Can. J. Chem., 1968, v. 46, p. 149.
140. Brown I.D., Crump D.B., Gillespie R.J. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2319.
141. Mullen R.K., Prince D.J., Corbett J.D. Ibid., 1971, v. 10, p. 1749.
142. Couch T.W., Lokken D.A., Corbett J.D. Ibid., 1972, v. 11, p. 357.
143. Beck J. Coord. Chem., 1997, v. 163, p. 55.
144. Corbet J.D. Prog. Inorg. Chem., 1976, v. 21, p. 129.
145. Gillespie R.J. Chem. Soc., 1979, v. 8, p. 315.
146. Burford N., Passmore J., Sanders J.C. Mol. Struc. Energ. 1989, v. 11, p. 53.
147. Brownridge S., Krossing I., Passmore J. e. a. Coord. Chem., 2000, v. 197, p. 397.
148. Gillespie R.J., Passmore J. Ad. Inorg. Radiochem., 1975, v. 17, p. 49.
149. Prince D.J., Corbett J.D., Garbisch B. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2731.
150. Beck J. Angew. Chem., Int. Ed., 1994, v. 33, p. 163.
151. Davies C.G., Gillespie R.J., Park J.J., Passmore J. Inorg. Chem., 1971, v. 10, p. 2781.
152. Passmore J., Sutherland G.W., White P.S. Ibid., 1982, v. 21, p. 2717.
153. Beck J., Schlitt K.J. Chem. Ber., 1995, v. 128, p. 763.
154. Beck J., Bock G.Z. Naturforsch, 1996, Bd. B51, S. 119.
155. Krossing I., Passmore J. Inorg. Chem., 1999, v. 38, p. 5203.
156. Rothman M.J., Bartell L.S., Ewig C.S., Wazer J.R. J. Comp. Chem., 1980, v. 1, p. 64.
157. Cameron T.S., Dionne I., Jenkins H.D.B. e. a. Inorg. Chem., 2000, v. 39, p. 2042.
158. Baird N.C. J. Comp. Chem., 1984, v. 5, p. 35.
159. Tang T.H. Bader R.F.W., McDougall P.J. Inorg. Chem., 1985, v. 24, p. 2047.
160. Cioslowski J., Gao X. J. Quant. Chem., 1997, v. 65, p. 609.
161. McMullen R.K., Prince D.J., Corbett J.D. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, p. 1438.
162. Beck J., Muller-Buschbaum K. Z. Anorg. Allg. Chem., 1997, v. 623, p. 409.
163. Klapotke T., Passmore J. Acc. Chem. Res., 1989, v. 22, p. 234.
164. Passmore J., Sutherland G., Whidden T.K., White P.S. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, p. 289.
165. Fink E.H., Kruse H., Ramsay D.A. J. Mol. Spectrosc., 1986, v. 119, p. 337.
166. Nandana W.A.S., Passmore J., White P.S., Wong C.M. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, p. 1098.
167. Nandana S.W.A., Passmore J., White P.S., Wong C.M. Inorg. Chem., 1990, v. 29, p. 3529.
168. Boldrini P., Brown I.D., Gillespie R.J. e. a. Ibid., 1976, v. 15, p. 765.
169. Faggiani R., Gillespie R.J., Kolis W. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, p. 592.
170. Desjardins C.D., Passmore J. Can. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3136.
171. Desjardins C.D., Paige H.L., Passmore J., Taylor J. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, p. 488.
172. Desjardins C.D., Passmore J. Ibid., 1973, p. 2314.
173. Paige H.L., Passmore J. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 593.
174. Giggenbach W.F. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, p. 852.
175. Rosan A.M. Ibid., 1985, p. 377.